

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

**Katedra anorganické chemie**

---

KOMPLEXY KOVŮ S MOŽNOSTÍ VÁZAT DALŠÍ  
JEDNODUCHÉ ANIONTY

Complexes of metals as potential anion receptors

Bakalářská práce  
studijního oboru Chemie v přírodních vědách

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitele Doc. RNDr. Pavla Vojtíška, CSc. a že jsem všechny použité prameny řádně citovala.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 28. srpna 2010.

## **OBSAH**

<b><u>1. ÚVOD</u></b>	<b>5</b>
<b>1.1 Aniontové receptory</b>	<b>5</b>
1.1.1 Co jsou aniontové receptory	5
1.1.2 Aniontové sensory	5
1.1.3 Vazba aniontů na receptor	9
1.1.4 Rozdělení receptorů	11
1.1.5 Struktury receptorů obsahující koordinační sloučeniny se dvěma kovovými centry	14
<b>1.2 Seznam použitých zkratk a symbolů</b>	<b>16</b>
<b><u>2. CÍL PRÁCE</u></b>	<b>17</b>
<b><u>3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</u></b>	<b>18</b>
<b>3.1 Seznam použitých chemikálií</b>	<b>18</b>
<b>3.2 Metody charakterizace připravovaných látek</b>	<b>19</b>
3.2.1 NMR spektroskopie	19
3.2.2 Hmotnostní spektrometrie	19
3.2.3 Tenkovrstevná chromatografie	19
3.2.4 Infračervená spektroskopie	19
3.2.5 Rentgenová strukturní analýza	20
<b>3.3 Syntetická část</b>	<b>20</b>
3.3.1 Příprava hexahydrátu chloristanu měďnatého	20
3.3.2 Příprava ligandu 2,6-bis[(N-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenolu (L1).....	20
3.3.3 Příprava Schiffovy báze L3	22
3.3.4 Příprava komplexu $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{OH})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ .....	23
3.3.5 Pokus o přípravu komplexu $[\text{Zn}_2\text{LI}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$	24
3.3.6 Pokus o přípravu komplexu K3	24
3.3.7 Pokus o přípravu komplexu $\text{L1} + \text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$	25
3.3.8 Pokusy o přípravu ligandu 2,6-bis[N,N-bis(2-pyridylmethyl)amin]-4-formyl fenolu (L2).....	26
<b>3.4 Stanovení struktury ligandu L1</b>	<b>28</b>
<b><u>4. DISKUZE</u></b>	<b>29</b>
<b>4.1 Syntéza</b>	<b>29</b>

4.2 Stanovení krystalové struktury ligandu L1 .....	31
4.3 Stereochemie některých bimetalických aniontových receptorů .....	33
<b><u>5. ZÁVĚR</u></b> .....	38
<b><u>6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</u></b> .....	39
<b><u>7. PŘÍLOHA</u></b> .....	40
7.1 Práškový RTG difraktogram komplexu $[\text{Cu}_2\text{L1}(\text{OH})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ .....	41
7.2 Experimentální data pro RTG-měření monokrystalu 2,6-bis[(N-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenolu (L1) .....	43
7.3 Vazebné vzdálenosti, vybrané úhly a torzní úhly 2,6-bis[(N-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenolu (L1) .....	44
7.4 $^1\text{H}$ NMR spektrum Schiffovy báze L3 .....	45

## **1. ÚVOD**

### **1.1 Aniontové receptory**

#### **1.1.1 Co jsou aniontové receptory a sensory**

Pod pojmem aniontové receptory si můžeme představit molekuly schopné efektivně a selektivně vázat anionty. Jejich schopnost vychází z faktu, že obsahují funkční skupinu interagující s aniontem. Mezi touto skupinou a aniontem vzniká příslušná interakce (vodíková vazba, elektrostatické interakce, hydrofobní interakce, koordinace aniontu na kovový kation nebo jejich kombinace). Pokud chceme, aby receptor selektivně/přednostně vázal nějaký anion, musíme brát v úvahu i vlastnosti konkrétního aniontu (velikost, tvar, hydrofobicita) a také prostředí (rozpouštědlo, pH), ve kterém k interakci dochází.<sup>[1]</sup>

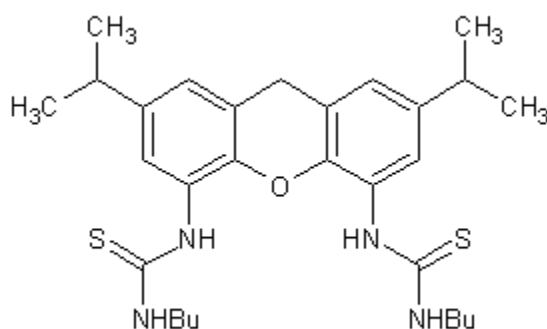
Receptory mohou fungovat i jako sensory, tedy látky reagující na navázání aniontu viditelnou a/nebo měřitelnou změnou fyzikálněchemických vlastností. To je možné díky funkčním skupinám, které tento sensor obsahuje. Změny, ke kterým dochází po navázání konkrétního aniontu, mohou ovlivnit elektrochemické či optické vlastnosti (např.: změna rovnovážného elektrodového potenciálu, změna spektrálních vlastností).<sup>[1]</sup> Takovéto aniontové sensory mohou být v praxi použity jako iontově selektivní elektrody (ISE), které umožňují měřit koncentraci daného aniontu, nebo chemicky modifikované unipolární tranzistory (CHEMFET z anglického Chemically modified Field-Effect Transistor).<sup>[1]</sup>

Počátky aniontového rozpoznávání můžeme sledovat od konce šedesátých let 20. století a jsou spojeny s rozvojem tzv. supramolekulární chemie. Prvním studovaným receptorem byl amoniový kryptand (makrocyclický polyether), který váže halogenové anionty.<sup>[2]</sup> Rozvoj aniontových receptorů a sensorů je obrovský a zahrnuje nabitě i neutrální, cyklické i acyklické, anorganické i organické supramolekulární systémy. Zájem o jejich rozvoj vyplývá i z problematiky odstraňování a detekce aniontů v životním prostředí (eutrofikace vodních toků způsobená fosforečnanovými anionty, znečišťování moří a oceánů technocistanovými anionty vznikajícími v jaderných elektrárnách).<sup>[1], [3]</sup>

#### **1.1.2 Aniontové sensory**

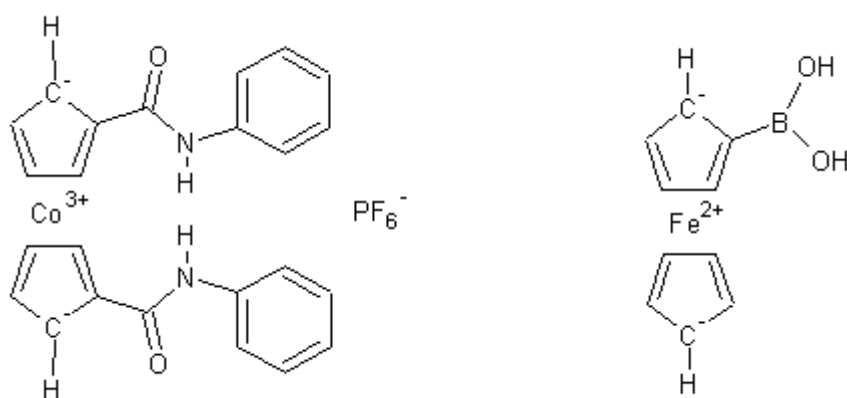
Mnoho aniontových receptorů může fungovat zároveň jako sensor. Jak bylo výše řečeno, za sensor budeme považovat takový aniontový receptor, který bude na navázání aniontu reagovat změnou nějaké fyzikálněchemické vlastnosti, nejčastěji elektrochemické nebo optické.

Aby byly látky schopné elektrochemicky „vycítit“ konkrétní anion, musí obsahovat skupinu schopnou redukce. Příkladem takových sloučenin mohou být receptory obsahující (thio)močovinu.<sup>[1], [4]</sup> Tyto látky se podařilo navázat do membrány iontově selektivních elektrod, kde po přichycení aniontu bylo možné měřit změnu napětí.



*Obr. 1.1.1 Sensor s elektrochemickou odpovědí (selektivní pro  $\text{Cl}^-$ ).<sup>[4]</sup>*

Dále jsou velmi rozšířené receptory mající metallocenovou skupinu (často kobaltocen či ferocen).<sup>[1]</sup>

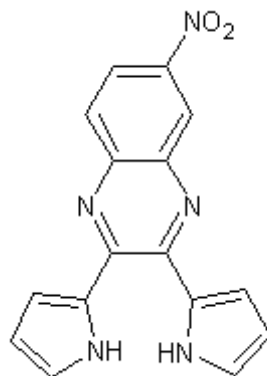


*Obr. 1.1.2 Sensory s elektrochemickou odpovědí:*

*vlevo sensor s kobaltocenovou skupinou (selektivní pro  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ )<sup>[5]</sup>;*

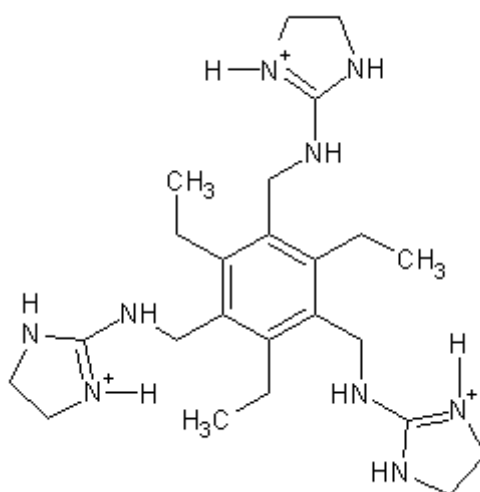
*vpravo sensor s ferocenovou skupinou (selektivní pro  $\text{F}^-$ )<sup>[6]</sup>.*

Další skupina sensorů reaguje na interakci s anionem změnou optických vlastností. Tyto sensory jsou látky, které po navázání aniontu mění barvu (fungují jako indikátory), a proto nepotřebujeme žádný přístroj ke zjišťování změn vlastností. Některé mohou zároveň fungovat i jako luminiscenční sensory.<sup>[1]</sup>



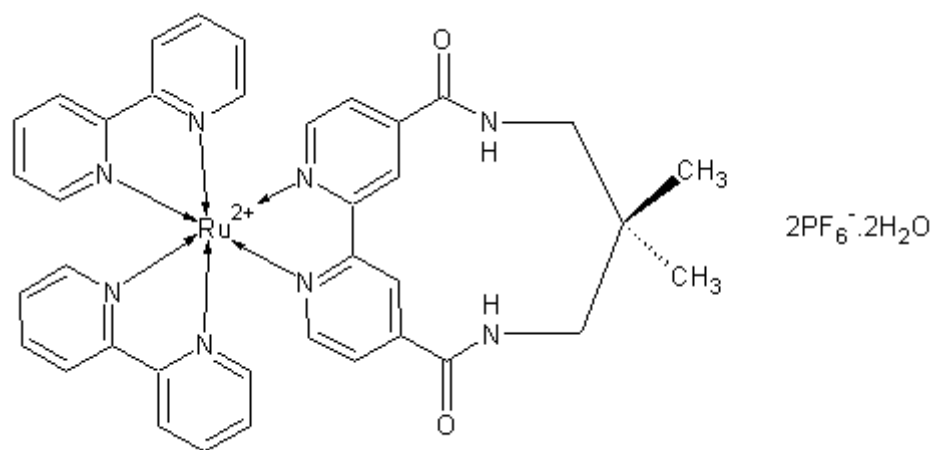
*Obr. 1.1.3 Sensor s kolorimetrickou odpovědí (selektivní navázání  $F^-$  se projeví změnou barvy ze žluté na fialovou).<sup>[7]</sup>*

Luminiscenční sensory jsou látky obsahující například skelet antracenu jako luminofor, na který jsou navázány funkční skupiny: polyamin, guanidin či kalixpyrol. Když se naváže anion k tomuto sensoru dojde k vybuzení nebo zhášení fluorescence.<sup>[1]</sup>



*Obr. 1.1.4 Luminiscenční sensor (selektivní pro citrátový anion).<sup>[8]</sup>*

Velká pozornost byla věnována komplexu  $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ . Ten je totiž schopný jak elektrochemické tak i luminiscenční odpovědi, a proto se stal základem mnoha cyklických i necyklických struktur sloužících jako aniontové sensory.<sup>[1]</sup>

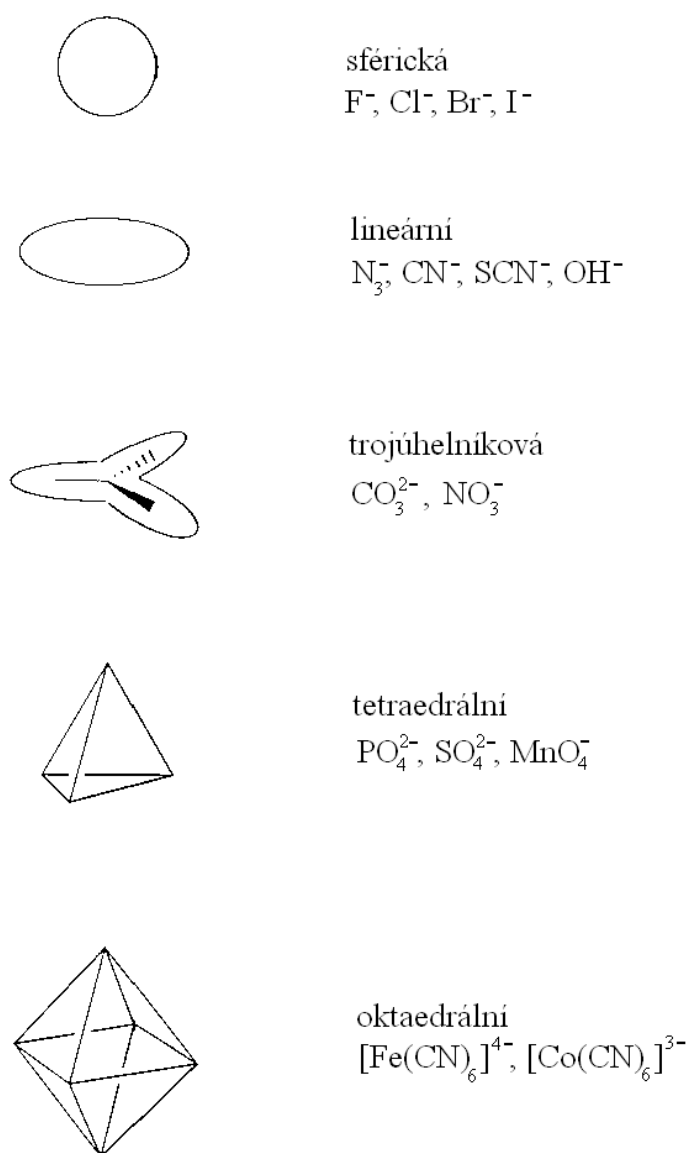


Obr. 1.1.5 Sensor s elektrochemickou i optickou odpovědí (selektivní pro  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ). <sup>[5], [9]</sup>



### 1.1.3 Vazba aniontů na receptor

V porovnání s kationy mají anionty větší průměr a menší nábojovou hustotu (oproti izoelektronovým monoatomickým kationtům). Vazebná místa aniontových receptorů proto bývají větší než pro kationy a interakce, ke kterým mezi aniontem a receptorem dochází, bývají slabší. Anionty jsou většinou polyatomické částice s velmi rozmanitou geometrií (např.: lineární, trojúhelníková, tetraedrální, oktaedrální), což na jedné straně komplikuje navrhování receptorů a na druhé umožňuje konstruovat selektivní receptory.



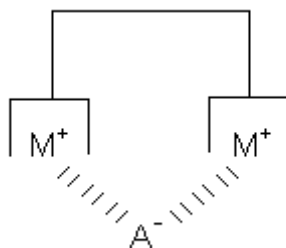
Obr. 1.1.6 Geometrické variace některých aniontů. <sup>[1]</sup>

Směrový charakter vodíkových vazeb nedovolí receptoru, který obsahuje vhodně rozmístěné funkční skupiny, aby navázal jiné anionty než ty, které vyhovují svým tvarem uspořádání těchto vazeb.

Vazba mezi aniontem a receptorem je silně ovlivněna prostředím, ve kterém tato vazba vzniká, protože interakce anion-receptor konkuruje interakcím anion-rozpouštědlo a receptor-rozpouštědlo. Situace se dále komplikuje v případě, že je v roztoku přítomno více aniontů různého typu. Povaha rozpouštědla ovlivňuje solvataci iontu, a čím více je ion solvatován, tím více je odstíněn jeho náboj a tím slabší je elektrostatická interakce mezi ním a receptorem. Pro vazbu anion-receptor je dále podstatné pH roztoku, protože stav aniontů je závislý na pH; protonizace aniontu (př.:  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) ovlivní velikost elektrického náboje a jeho prostorové rozložení. Aniontový receptor/sensor musí tedy fungovat v takovém rozsahu pH, ve kterém se daný anion nachází.<sup>[1], [3]</sup>

Řídící interakcí mezi anionem a receptorem bývá vodíková vazba. Tato vazba je sice relativně pevná, ale voda přítomná v roztoku ve velkém nadbytku představuje silnou konkurenci. Receptor/sensor by měl obsahovat funkční skupiny schopné vázat anion ještě jinou interakcí než pouze vodíkovou vazbou. Takovouto vazbou může být elektrostatická interakce, která se v kombinaci s vodíkovými vazbami vyskytuje např.: u receptorů nesoucích karboxylové skupiny.<sup>[10], [11]</sup> Další možností je vyhnout se úplně vodíkovým vazbám mezi aniontem a receptorem. To je možné například při koordinaci aniontu na kov, tedy Lewisovu kyselinu, který je navázaný na organické kostře. Je tomu tak proto, že voda je relativně slabou Lewisovou bází. Anion se většinou koordinuje na dva atomy kovu, které jsou navázané na organickou kostru ligandu (typicky na dusíkové atomy) silnou koordinační vazbou. Přítomnost dvou atomů kovu bývá důležitá, protože geometrie aniontu „sevřeného“ mezi dvě ramena receptoru zvyšuje pevnost interakce. Atomy kovu jsou fixovány, v závislosti na geometrii organického ligandu, v určité vzdálenosti od sebe, což umožňuje navázání konkrétního aniontu. Volba a ladění organické části receptoru (ligandu) tedy umožňuje ovlivňovat geometrii výsledného koordinačního receptoru a tím i jeho selektivitu.<sup>[10]</sup>

Je možné rozlišit dva mechanismy vzniku koordinace mezi aniontem, ligandem a ionty kovů. Jednak může vznikat pevná vazba mezi ligandem a kationty kovů nebo má ligand malou afinitu k těmto kationtům, a tudíž je vznik výsledné částice (skládající se z ligandu, kovu a aniontu) podmíněn přítomností vhodného můstkového aniontu. Tento nepatrný rozdíl je možné pozorovat například u fluorescenční detekce, která je možná jen v případě druhého mechanismu.<sup>[10]</sup>

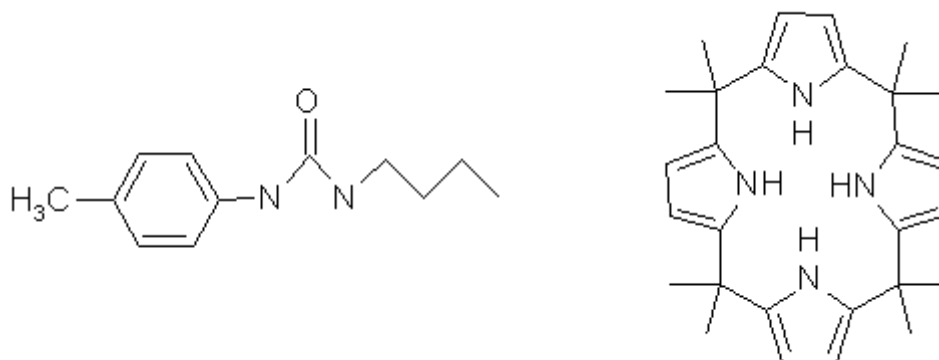


Obr. 1.1.7 Obecné schéma bimetalických aniontových receptorů. <sup>[10]</sup>

#### 1.1.4 Rozdělení receptorů

Aniontové receptory se dají rozdělit podle vazby, která vzniká mezi nimi a aniontem. Je to již výše zmíněná vodíková vazba, elektrostatická interakce, hydrofobní interakce, koordinace aniontu na kovový kation.

Jako příklad molekul vázajících anionty vodíkovými vazbami je možno uvést látky obsahující NH skupiny, tedy donory protonu (např.: amidy, močovina, thiomočovina, kalixpyrroly). Patří sem jak molekuly necyklické tak cyklické.

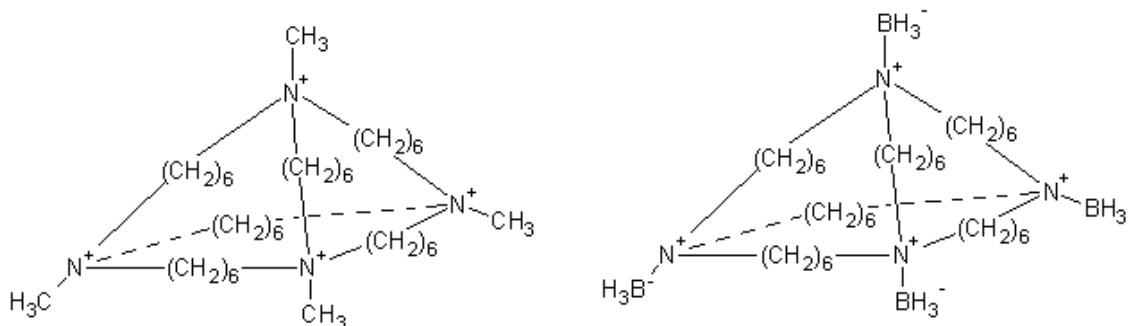


Obr. 1.1.8 Receptory vázající anionty pomocí vodíkových vazeb:

vlevo necyklický receptor na bázi močoviny (selektivní pro bidentátní anionty s velkým nábojem:  $C_6H_5PO_3^{2-}$ ) <sup>[12]</sup>;

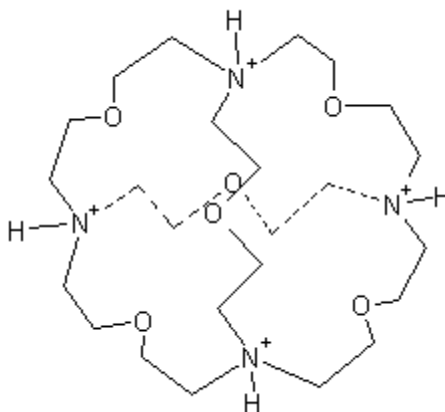
vpravo cyklický receptor na bázi pyrolů (selektivní pro  $F^-$ ) <sup>[13]</sup>.

Elektrostatické interakce se vyskytují například u kladně nabitě molekuly vázající iodidový anion nebo u neutrálního obojetného iontu.



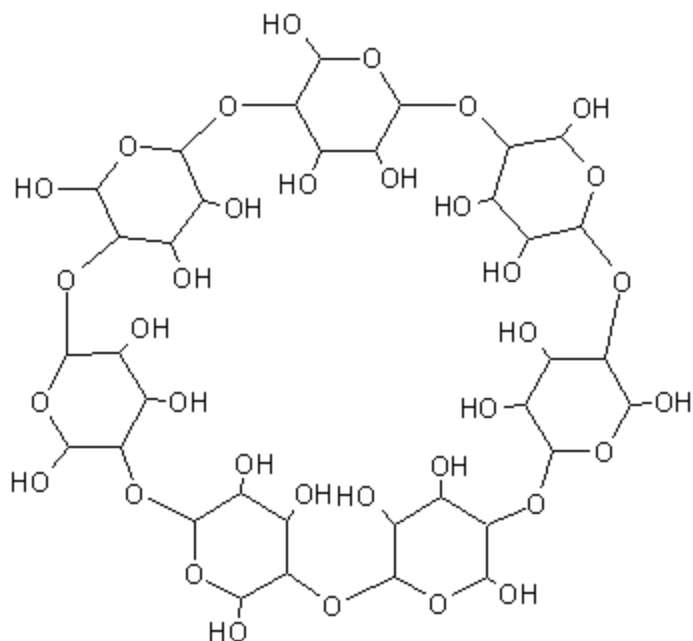
*Obr. 1.1.9 Receptory vázající anionty pomocí elektrostatických interakcí:  
vlevo kladně nabitý receptor (selektivní pro  $\Gamma$ )<sup>[14]</sup>;  
vpravo neutrální molekula receptoru<sup>[15]</sup>.*

Kombinace elektrostatických interakcí a vodíkové vazby se využívá k pevnějšímu navázání aniontu například kvůli přítomnosti molekul vody, jak již bylo zmiňováno výše. Příkladem takového aniontového receptoru může být makrocyclická molekula obsahující protonizované dusíkové atomy. Tyto receptory váží anionty dobře i ve vodném prostředí.



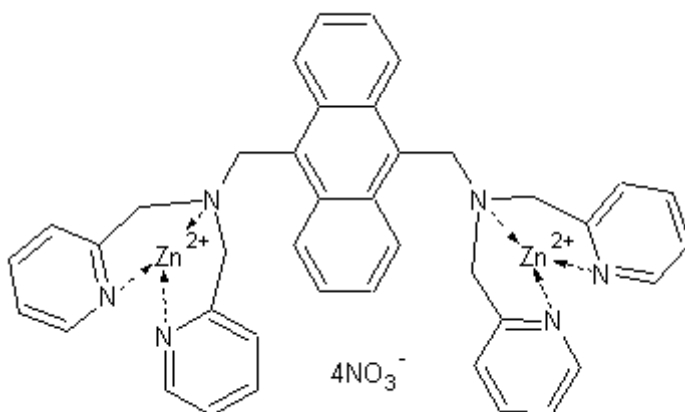
*Obr. 1.1.10 Receptor vázající anion vodíkovými vazbami i elektrostatickými interakcemi  
(selektivní pro  $\text{Cl}^-$ ).<sup>[16]</sup>*

Hydrofobní efekt, který můžeme pozorovat například u cyklodextrinu, spočívá ve vytěsnění molekul vody z vnitřní části receptoru. Místo nich se zde pak naváží hydrofobní části molekuly obsahující anion, který se obvykle nachází mimo dutinu cyklodextrinu, kde interaguje s molekulami vody.



*Obr. 1.1.11  $\beta$ -Cyklodextrin jako příklad receptoru využívajícího hydrofobní efekt (selektivní pro naftalensulfonáty).<sup>[17]</sup>*

Rozsáhlá je skupina receptorů/sensorů, které obsahují atom(y) kovu.<sup>[10]</sup> Interakce mezi aniontem a receptorem obsahujícím kation kovu je důsledkem překrytí elektronově deficitního orbitalu Lewisovy kyseliny a elektronově bohatého orbitalu aniontu, jedná se tedy o koordinačně dativní vazbu. Byla navržena řada koordinačních sloučenin sloužících jako receptory pro anionty, kde se uplatňuje kromě koordinační vazby chelátový a makrocyclický efekt. Tyto látky většinou obsahují dvě kovová centra.

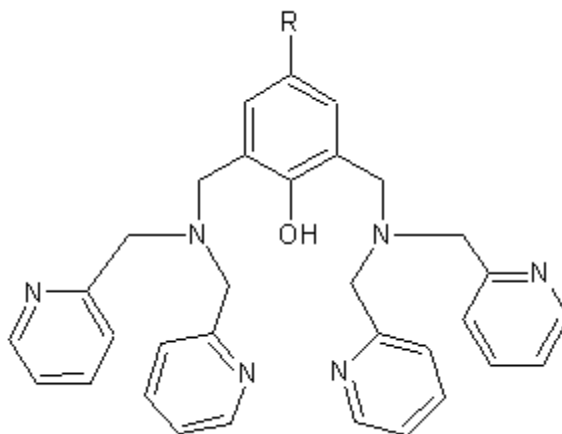


*Obr. 1.1.12 Receptor s Lewisovou kyselinou (selektivní pro  $\text{ROPO}_3^{2-}$ ).<sup>[18]</sup>*

### 1.1.5 Struktury receptorů obsahující koordinační sloučeniny se dvěma kovovými centry

Byla navržena řada komplexních sloučenin obsahujících dvě kovová centra a fungujících jako aniontové receptory/sensory. Prvním ligandem použitým v těchto komplexech byl N,N-bis(2-pyridylmethyl)amin (DPA).<sup>[19]</sup> Souhrnný přehled aniontových receptorů a sensorů založených na tomto principu podává review O'Neil a Smithe.<sup>[10]</sup> Řada těchto látek funguje jako receptory a vytváří s anionty stabilní komplexy, které je možno izolovat i v pevném stavu. Protože pro selektivitu a pevnost vazby s aniontem je rozhodující geometrie jak výsledného konjugátu anion-receptor tak i volného receptoru byly určeny struktury některých těchto sloučenin metodou RTG difrakce.

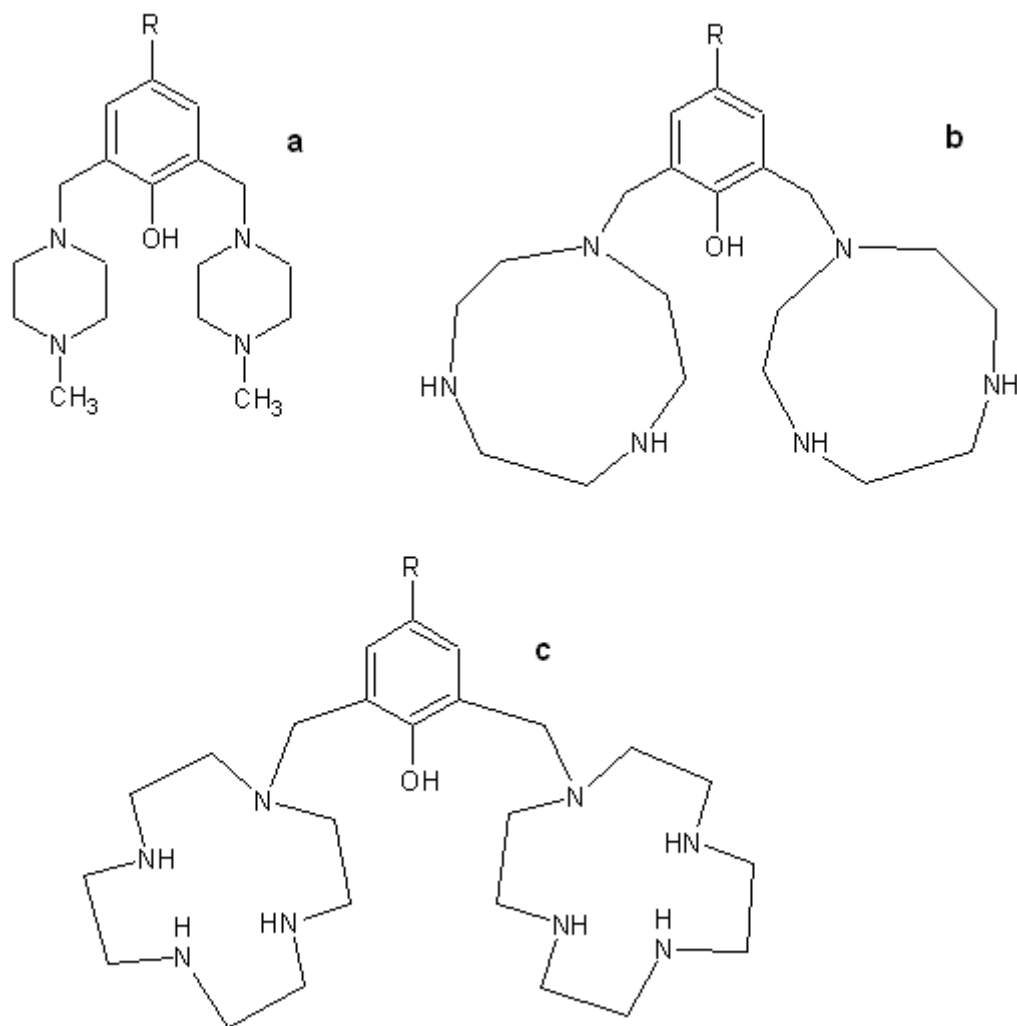
Na základě údajů z Cambridgeské databáze (verze 5.31) byly vybrány komplexy a ligandy, které měly jako kostru („spacer“) benzenové jádro nesoucí skupinu schopnou koordinace ( $-O^-$ ) a dvě pendantní ramena (DPA) v polohách 2,6.



Obr. 1.1.13 Ligand na bázi DPA.

Celkem byly nalezeny 2 struktury volných ligandů, 20 struktur komplexů ligand-kov a 54 struktur konjugátů komplex-anion. Jako anion chycený mezi dva atomy kovů byl nejčastěji nalezen karboxylát (acetát, propionát, benzoát atd. – celkem přes 30 případů), organický fosfát (asi 10 případů) nebo OH skupina (asi 10 případů). Dále se v jednotlivých případech vyskytl peroxidový anion, anorganický fosfát a difosfát, chloristan, molybdenan a anionty kyseliny fosfinové a fosforové. Centrálními atomy byly prvky první řady přechodných kovů, nejčastěji měď, zinek, mangan, železo, méně často kobalt, nikl nebo jiný kov. Stereochemie těchto sloučenin bude podrobněji diskutována v kapitole 4.

Kromě struktur s pendačními rameny odvozenými od DPA byly sledovány i struktury látek s pendačními rameny tvořenými jiným aminem: piperazin, 1,4,7-triazanonan a 1,4,7,10-tetraazadodekan.



*Obr. 1.1.14 Ligandy na bázi piperazinu a; 1,4,7-triazanonanu b; 1,4,7,10-tetraazadodekanu c.*

Benzenové jádro ve výše uvedených ligandech nemusí být pouze „spacer“, který nastavuje vhodnou geometrii koordinace schopných skupin. Poloha 4 tohoto jádra může být také využita k zavedení „synteticky aktivní“ skupiny. Ligandy z výše uvedeného strukturního přehledu měly v poloze 4 kromě vodíku většinou skupiny t-Bu, Me, OMe; tedy skupiny synteticky nepříliš použitelné. Ze synteticky „aktivních skupin“ byla nalezena pouze nitro skupina, která však vyžaduje redukci, a v jednom případě skupina aldehydová. Tato skupina

je synteticky perspektivní, a proto byla testována možnost přípravy ligandů (viz. obr. 1.1.14a), které nesou v poloze 4 aldehydovou skupinu.

## **1.2 Seznam použitých zkratk a symbolů**

b	široký (broad) pík (u IR spektra)
bipy	bipyridyl
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
IPAV	2-propanol : 25% vodný roztok amoniaku : destilovaná voda (mobilní fáze pro tenkovrstevnou chromatografii)
IR	infračervené (záření)
K1	$[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{OH})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$
K2	$[\text{Zn}_2\text{LI}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$
L1	2,6-bis[(N-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenolu
L2	2,6-bis[N,N-bis(2-pyridylmethyl)amin]-4-formyl fenolu
m	multiplet (v NMR); středně silný (medium) pík(v IR spektru)
MS	hmotnostní spektroskopie
NMR	nukleární magnetická rezonance
s	singlet (tvar multipletu ve spektru NMR); silný (strong) pík (v IR spektru)
TLC	tenkovrstevná chromatografie
UV	ultrafialové (záření)
vs	velmi silný (very strong) pík (u IR spektra)
w	slabý (weak) pík (u IR spektra)



## **2. CÍL PRÁCE**

Cílem této bakalářské práce byl návrh nových ligandů schopných vytvářet dvojjaderné komplexy, které mohou fungovat jako aniontové receptory.

Jako kostra takového ligandu byl vybrán para-substituovaný fenol. K jeho syntéze byla použita v literatuře popsána Mannichova reakce, aldolizace do poloh 2,6 na aromatickém jádru, otázkou ale zůstává, jestli je tato metoda vhodná k přípravě tohoto typu ligandů. Aby výsledné ligandy obsahovaly aldehydovou funkční skupinu na aromatickém jádře v poloze 4, byl jako výchozí látka vybrán p-hydroxybenzaldehyd. Aldehydová skupina může sloužit jako základ dalších syntéz a umožnit zapojení receptoru do složitějších supramolekulárních systémů.

Dalším cílem bylo ověřit koordinační chování připravených ligandů s měďnatými a zinečnatými kationy.

### **3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**

#### **3.1 Seznam použitých chemikálií**

##### **Rozpouštědla:**

aceton	p.a., Lach-Ner
acetonitril	p.a., Penta
destilovaná voda	získána deionizací pitné vody
deuterovaný chloroform (pro NMR)	99.8 %, Aldrich
deuterovaný methanol	99,5 %, Chemotrade
diethylether	p.a., Lach-Ner
ethanol	denaturovaný hexanem
chlorofom	p.a., Lach-Ner
methanol	p.a., Lach-Ner
toluen	p.a., Penta

##### **Sušidla:**

hydroxid draselný	p.a., Penta
molekulové síto 4	Fluka
síran sodný, bezvodý	p.a., Lach-Ner

##### **Ostatní chemikálie:**

formaldehyd	35 %, Lachema
p-hydroxybenzaldehyd	98 %, Aldrich
chloristan měďnatý, hexahydrát	původ neznámý
chloristan sodný	původ neznámý
chloristan zinečnatý, hexahydrát	původ neznámý
kyselina chloristá	70 %, připravena dříve v laboratoři
kyselina octová	99 %, p.a., Penta
p-nitroanilin	≥ 98 %, Fluka
N-methylpiperazin	99 %, Aldrich

N,N-bis(2-pyridylmethyl)amin	97 %, Aldrich
octan měďnatý, monohydrát	Lachema
octan zinečnatý, dihydrát	Lachema
oxid měďnatý	čistý, Lachema
paraformaldehyd	Lachema
silikagel	Fluka
uhličitan měďnatý	původ neznámý

### **3.2 Metody charakterizace připravovaných látek**

#### **3.2.1 NMR spektroskopie**

Spektra NMR byla měřena na přístroji Varian Unity INOVA 400. Vodíková spektra  $^1\text{H}$  NMR byla měřena při rezonanční frekvenci 399,951 MHz a uhlíková  $^{13}\text{C}$  NMR při frekvenci 100,579 MHz. Všechna měření probíhala při teplotě 25 °C. Všechny hodnoty posunů u charakterizací jsou uváděné v jednotkách ppm.

#### **3.2.2 Hmotnostní spektrometrie**

Hmotnostní spektra byla měřena na přístroji Bruker ESQUIRE 3000 ES-iontrap. Byl měřen jak pozitivní tak negativní mod.

#### **3.2.3 Tenkovrstevná chromatografie**

Tenkovrstevná chromatografie byla prováděna na silikagelových destičkách firmy Merck. U uvedených mobilních fází je v závorce uveden objemový poměr rozpouštědel. K detekci byla použita UV lampa Konrad Benda NU-8 KL s vlnovou délkou 254 nm a 0,5 % roztok ninhydrinu v ethanolu s následným zahřáním horkovzdušnou pistolí.

#### **3.2.4 Infračervená spektroskopie**

IR spektra byla měřena pomocí jednopaprskového spektrometru FTIR Magna 760 firmy Nicolet metodou difúzní reflexe (DRIFTS). Hodnoty vlnových délek v charakteristikách látek jsou uváděny v jednotkách  $\text{cm}^{-1}$ , jsou zaokrouhleny na jednotky a jsou použity jako tzv. otisk prstu dané látky.

### 3.2.5 Rentgenová strukturní analýza

Difrakční data pro monokrystal byla měřena na přístroji Nonius Kappa CCD difraktometr (Enraf-Nonius) při 150(1) K (Cryostream Cooler Oxford Cryosystem).

Práškový difrakční záznam pro komplex K1 byl získán na přístroji X'PERT PRO (Phillips) při laboratorní teplotě.

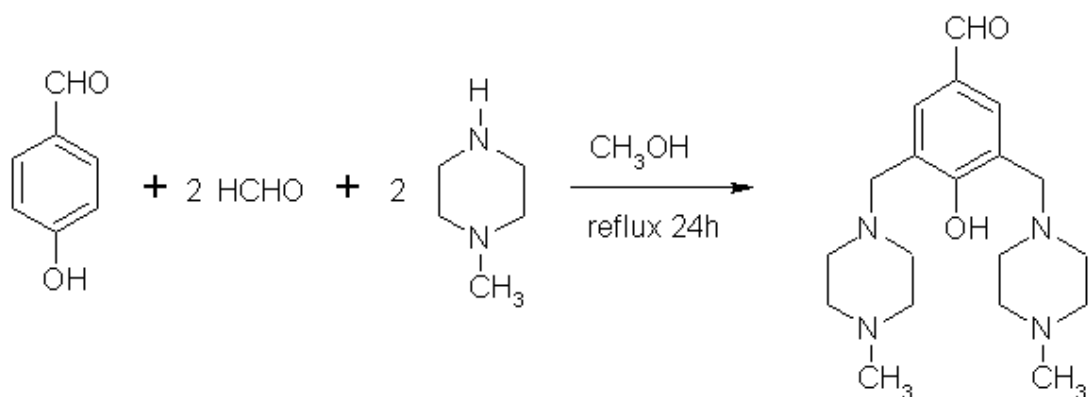
## 3.3 Syntetická část

### 3.3.1 Příprava hexahydrátu chloristanu měďnatého

Ze 70 % kyseliny chloristé byla zředěním připravena 10 % kyselina (4,6 ml 70 % kyseliny chloristé a 46,5 ml destilované vody). Do ní bylo pomalu přisypáváno 2,79 g oxidu měďnatého v nadbytku. Reakční směs byla ve 100 ml baňce za stálého míchání refluxována 1 den při teplotě 90 °C. Nezareagovaný oxid byl odsán na fritě a roztok byl po odpaření na poloviční objem dán do lednice. Vzhledem k tomu, že se krystaly ani po několika denním stání neobjevily, byl kalný roztok zfiltrován přes filtrační papír, odpařen na 1/4 objem a ponechán ke krystalizaci v zakryté kádince asi 10 dní. Vyloučené krystaly byly odsáty na fritě a usušeny mezi listy filtračního papíru.

### 3.3.2 Příprava ligandu 2,6-bis[(N-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenolu (L1)

#### 1. postup<sup>[20]</sup>



Obr. 3.3.1 Reakční schéma.

Do dvojhrdlé baňky o objemu 100 ml bylo naváženo 2,13 g (0,017 mol) p-hydroxybenzaldehydu a rozpuštěno v 50 ml methanolu. Následně bylo přidáno 3,9 ml (0,034 mol) N-methylpiperazinu a reakční směs byla refluxována 1 hodinu. Poté bylo do reakční směsi pomalu přikapáno 2,6 ml (0,034 mol) 35 % vodného roztoku formaldehydu za stálého míchání. V refluxování se pokračovalo dalších 24 hodin. Do reakční směsi bylo přikapáno 2,5 ml 35 % formaldehydu a stejná dávka byla přikapána po 8 hodinách. Po dalších 8 hodinách byl roztok přelit do 250 ml baňky a odpařen dosucha ve vakuové odparce. Do vzniklého oranžovohnědého oleje bylo přidáno 15 ml chloroformu a tmavý olej byl oddělen od žlutooranžové kapaliny. Ta byla odpařena a vzniklý olej byl rozpuštěn v 50 ml diethyletheru a umístěn do mrazícího boxu.

Pro rekrystalizaci byla vzniklá pevná látka rozetřena v třecí misce. V baňce k ní bylo přilito asi 70 ml diethyletheru a vzniklá směs byla za stálého míchání refluxována 30 minut, dokud se pevná látka nerozpustila. Po vychladnutí byla baňka s roztokem dána do lednice ke krystalizaci.

Poznámka: Pokud produkt nevykrystaloval, byl konec postupu opakován. Diethylether byl odpařen a znovu se k oleji přidal chloroform. Roztok byl protřepán, chloroformová fáze byla odpařena a znovu dána ke krystalizaci do mrazícího boxu s menším množstvím etheru.

Výtěžek: 2,94 g (49 %) světle žlutých jehličkových krystalů.

## 2. postup

Do 250 ml baňky bylo naváženo 1,66 g (0,013 mol) p-hydroxybenzaldehydu a 1,55 g (0,052 mol) paraformaldehydu a přidáno 25 ml ethanolu. Do této suspenze bylo přidáno 5,63 ml (0,050 mol) N-methylpiperazinu rozpuštěného v 50 ml vody. Reakční směs byla refluxována 3 dny. Poté do ní bylo přidáno 50 ml vody a odpařeno na poloviční objem. Po přidavku 200 ml chloroformu a 80 ml vody byla organická fáze oddělena. Vodná fáze byla ještě třikrát protřepána 50 ml chloroformu a smíšená organická fáze byla sušena 1 hodinu síranem sodným (15 - 20 g). Síran sodný byl odstraněn na fritě a roztok byl odpařen ve vakuové odparce. Ke vzniklému oranžovému oleji bylo přilito 100 ml acetonu a přidána lžice silikagelu. Po filtraci byl roztok znovu odpařen. Olej byl rozpuštěn v 60 ml diethyletheru a ponechán v mrazícím boxu ke krystalizaci. Vzniklé krystaly byly rekrystalovány v diethyletheru.

Výtěžek: 1,63 g (36 %) světle žlutých jehličkových krystalů.

### Charakterizace:

TLC: mobilní fáze IPAV (10:2:6); detekce UV lampou;  $R_f = 0,6 - 0,7$

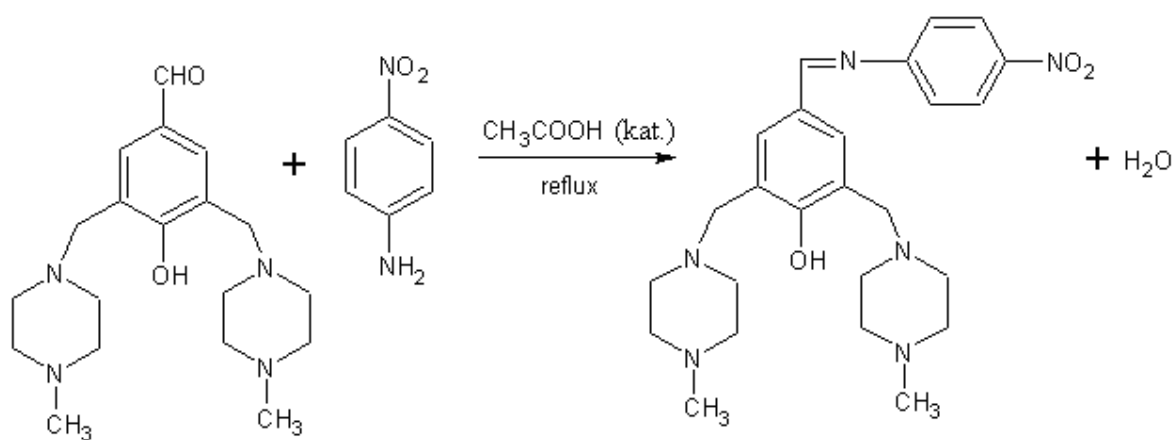
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,30 (s, 6 H, N- $\text{CH}_3$ ); 2,43 – 2,56 (široký nerozlišený, 16 H, N- $(\text{CH}_2)_2\text{N}$ ); 3,70 (s, 4 H, benzylové H); 7,62 (s, 2 H, aromatické H); 9,81 (s, 1 H,  $-\text{CH}=\text{O}$ )

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 45,89 ( $\text{CH}_3$ ); 52,68, 54,83 ( $\text{CH}_2$  skupiny piperazinu); 58,36 (můstkový  $\text{CH}_2$ ); 123,22, 128,03, 131,00, 162,69 (aromatické C); 190,99 ( $\text{CH}=\text{O}$ )

ESI MS: molekulový ion: pozitivní mod:  $m/z$  346,9 ( $\text{L1} + \text{H}$ ) $^+$ , negativní mod:  $m/z$  344,8 ( $\text{L1} - \text{H}$ ) $^-$ ; fragmentace: pozitivní mod:  $m/z$  246,8 ( $\text{L1} - \text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NCH}_3 + \text{H}$ ) $^+$

IR: 3373 (w, b), 2936 (m), 2793 (s), 2690 (w), 1679 (s), 1594 (m), 1462 (vs), 1455 (s), 1422 (m), 1403 (w), 1389 (s), 1368 (m), 1351 (m), 1334 (vs), 1294 (vs), 1284 (s), 1236 (w), 1207 (w), 1166 (m), 1146 (vs), 1130 (s), 1081 (w), 1056 (w), 1030 (s), 1008 (s), 970 (w), 920 (m), 901 (m), 821 (s), 799 (m), 787 (w), 752 (m), 742 (m), 636 (w), 616 (m), 587 (m), 542 (m), 507 (m), 495 (w), 448 (w), 418 (m), 402 (m)

### 3.3.3 Příprava Schiffovy báze L3



Obr. 3.3.2 Reakční schéma.

#### 1. postup:

Do 25 ml baňky bylo odváženo 0,02 g (0,14 mmol) a 0,05 g (0,14 mmol) ligandu L1. Výchozí látky byly rozpuštěny v 10 ml methanolu. Dále byly přidány 2 kapky kyseliny octové a 10 kuliček molekulového síta. Směs byla refluxována 5 hodin, a poté umístěna do mrazícího boxu ke krystalizaci. Ani po 3 dnech se krystaly neobjevily, a proto byla směs zahuštěna na 1/2 objem a vrácena do mrazícího boxu. Krystaly se neobjevily ani po dalších 3

dnech. Kapka roztoku byla použita k získání MS spektra. V MS spektru (pozitivní/negativní mod) nebyl nalezen molekulový ion produktu.

## 2. postup:

Do 25 ml baňky bylo odváženo 0,02 g (0,14 mmol) a 0,05 g (0,14 mmol) ligandu L1. Výchozí látky byly rozpuštěny v 10 ml toluenu. Dále byly přidány 2 kapky kyseliny octové a směs byla refluxována 4 hodiny. Poté byl roztok umístěn do mrazícího boxu ke krystalizaci, ale ani po 3 dnech se krystaly neobjevily. Z roztoku byl odebrán vzorek na MS spektroskopii a zbytek byl odsán do sucha. Ze vzniklého žlutého oleje byl odebrán vzorek na NMR spektroskopii.

## Charakterizace:

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ): 1,95 (s, 6 H, N- $\text{CH}_3$ ); 2,72 – 2,79 (široký nerozlišený, 16 H, N-( $\text{CH}_2$ ) $_2$ -N); 3,80 (s, 4 H, benzylové H); 6,61 – 6,63 a 7,96 – 7,98 (m, 4 H, N- $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{NO}_2$ ), 7,71 (s, 2 H, aromatické H); 9,76 (s, 1 H, -CH=N)

ESI MS: produkt: pozitivní mod:  $m/z$  467,1 ( $\text{L3} + \text{H}$ ) $^+$ , negativní mod  $m/z$  465,0 ( $\text{L3} - \text{H}$ ) $^-$ ; signály výchozí látky L1: pozitivní mod:  $m/z$  346,9,  $m/z$  246,8, negativní mod:  $m/z$  344,8 (viz charakterizace L1, str. 22)

### **3.3.4 Příprava komplexu $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{OH})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$**

Do 50 ml baňky bylo naváženo 0,20 g (0,001 mol) monohydrátu octanu měďnatého a přidáno 5 ml methanolu. Dále byl do baňky přidán roztok 0,17 g (0,5 mmol) ligandu L1 v 10 ml methanolu. Reakční směs byla refluxována 7 hodin. Poté k ní byl přidán roztok 0,06 g (0,5 mmol) chloristanu sodného v 2,5 ml methanolu a ještě jednu hodinu byla směs refluxována. Výsledný roztok byl odpařen na poloviční objem a nechán při laboratorní teplotě krystalovat. Po 2 týdnech byly získané krystaly odsáty na fritě, sušeny prosáváním vzduchu a dosušeny na vzduchu. Z matečného louhu byl tímto způsobem získán další podíl látky.

Výtěžek: 0,19 g (53 %) tmavě zelených jehličkových krystalů.

## Charakterizace:

IR: 3593 (w, b), 3002 (w), 2977 (w), 2892 (w), 1688 (s), 1683 (m), 1600 (vs), 1575 (s), 1558 (m), 1456 (vs), 1443 (vs), 1435 (s), 1404 (s), 1360 (m), 1343 (m), 1304 (s), 1287 (m), 1223 (m), 1181 (m), 1145 (s), 1094 (vs), 1028 (m), 1007 (m), 964 (w), 934 (w), 901 (w), 811 (s), 778 (m), 724 (w), 666 (m), 623 (s), 588 (m), 569 (m), 520 (w), 463 (m)

ESI MS: komplex: pozitivní mod:  $m/z$  567,0 ( $[\text{Cu}_2\text{L1}(\text{OH})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]^{+}$ ); signály volného ligandu L1: pozitivní mod:  $m/z$  347,0,  $m/z$  246,8 (viz charakterizace L1, str. 22)

Práškový RTG difraktogram (viz příloha 7.1)

### 3.3.5 Pokus o přípravu komplexu $[\text{Zn}_2\text{L1}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$

Do 50 ml baňky bylo naváženo 0,22 g (0,001 mol) dihydrátu octanu zinečnatého a přidáno 5 ml methanolu. Dále byl do baňky přidán roztok 0,17 g (0,5 mmol) ligandu L1 v 10 ml methanolu. Reakční směs byla refluxována 7 hodin. Poté k ní byl přidán roztok 0,06 g (0,5 mmol) chloristanu sodného v 2,5 ml methanolu a ještě jednu hodinu se pokračovalo v refluxu. Výsledný roztok byl odpařen na poloviční objem a nechán při laboratorní teplotě krystalovat. Žádné krystaly nevznikly ani v mrazícím boxu, a proto byl roztok zahuštěn na 1/4 objemu a umístěn do mrazícího boxu ke krystalizaci. Ani po 10 dnech se krystaly neobjevily. Z tohoto koncentrovaného roztoku byla odebrána kapka a změřeno MS spektrum.

#### Charakterizace:

ESI MS: komplexy: pozitivní mod:  $m/z$  595,0 ( $[\text{Zn}_2\text{L1}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{+}$ ),  $m/z$  637,0 ( $[\text{Zn}_2\text{L1}(\text{OAc})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^{+}$ ); signály volného ligandu L1: pozitivní mod:  $m/z$  346,9,  $m/z$  246,8 (viz charakterizace L1, str. 22)

### 3.3.6 Pokus o přípravu komplexu K3

Do 50 ml baňky bylo naváženo 0,37 g (0,001 mol) hexahydrátu chloristanu měďnatého a přidáno 5 ml methanolu. Dále byl do baňky přidán roztok 0,17 g (0,5 mmol) ligandu L1 v 10 ml methanolu. Reakční směs byla refluxována 7 hodin. Poté k ní byl přidán roztok 0,06 g (0,5 mmol) chloristanu sodného v 2,5 ml methanolu a ještě jednu hodinu se pokračovalo v refluxování. Výsledný roztok byl odpařen na 1/3 objem a nechán při laboratorní teplotě krystalovat. Žádné krystaly nevznikly. Poté byl roztok umístěn do lednice, kde se po 6 dnech objevil hustý olej, který byl izolován dekantací a pak rozpuštěn asi v 10 ml acetonitrilu. Roztok byl umístěn do mrazícího boxu a krystaly se nevytloučily ani po 5 dnech. Z temně zelené olejovité fáze byla odebrána kapka na MS spektrum.

#### Charakterizace:

ESI MS: neidentifikovaná komplexní částice (viz diskuze 4.1): pozitivní mod:  $m/z$  613,0,  $m/z$  614,0,  $m/z$  615,0; signály volného ligandu L1: pozitivní mod:  $m/z$  346,9,  $m/z$  246,8 (viz charakterizace L1, str. 22)



### 3.3.7 Pokus o přípravu komplexu L1 + $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$

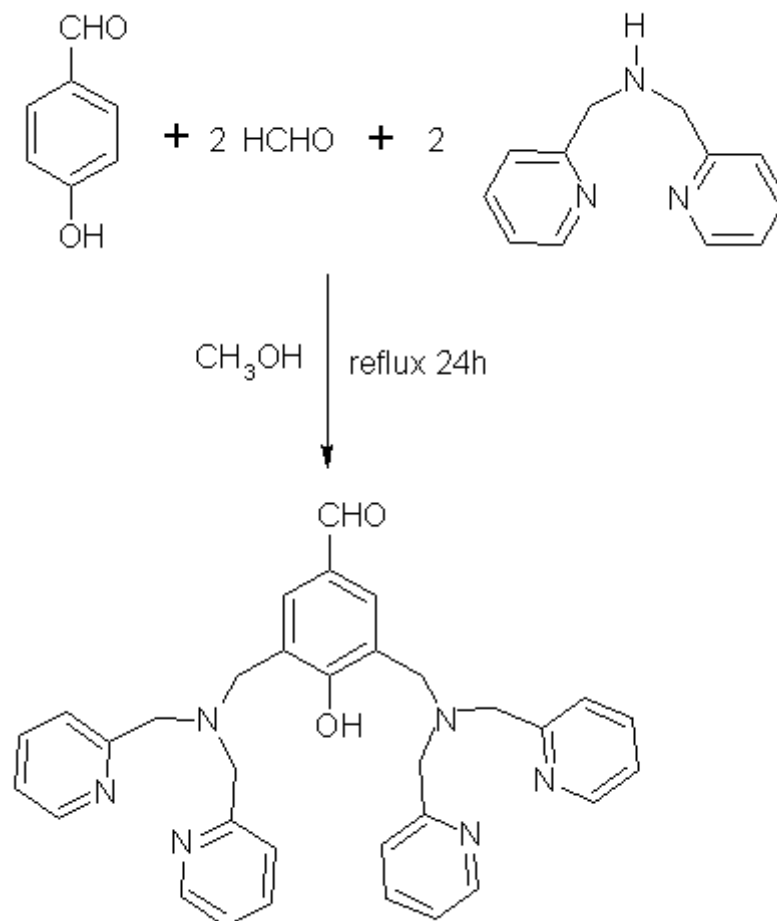
Do 50 ml baňky bylo naváženo 0,37 g (0,001 mol) hexahydrátu chloristanu zinečnatého a přidáno 5 ml methanolu. Dále byl do baňky přidán roztok 0,17 g (0,5 mmol) ligandu L1 v 10 ml methanolu. Reakční směs byla refluxována 7 hodin. Poté k ní byl přidán roztok 0,06 g (0,5 mmol) chloristanu sodného v 2,5 ml methanolu a ještě jednu hodinu se pokračovalo v refluxování. Výsledný roztok byl odpařen na poloviční objem a nechán při laboratorní teplotě krystalovat. Žádné krystaly nevznikly ani v mrazícím boxu (po dvou týdnech), a proto byl roztok dále zahuštěn (na 1/4 objemu) a umístěn opět do mrazícího boxu ke krystalizaci. Na dně baňky vznikl povlak bílé látky, který se při zvýšení teploty okamžitě rozpustil. Až po několika denním stání vzniklo malé množství nažloutlé látky, která se při laboratorní teplotě „neroztekla“. Byl odebrán vzorek na MS spektrum.

#### Charakterizace:

V MS spektru byl nalezen molekulový pík nekoordinovaného ligandu (signály volného ligandu L1: pozitivní mod:  $m/z$  346,9,  $m/z$  246,8 (viz charakterizace L1, str. 22)). Molekulový pík odpovídající komplexu nalezen nebyl.

### 3.3.8 Pokusy o přípravu 2,6-bis[N,N-bis(2-pyridylmethyl)amin]-4-formyl fenolu (L2)

#### 1. postup:



Obr. 3.3.3 Reakční schéma.

Do dvojhrdlé baňky o objemu 25 ml bylo naváženo 0,43 g (3,5 mmol) p-hydroxybenzaldehydu a rozpuštěno v 10 ml methanolu. Následně bylo přidáno 1,39 ml (7,0 mmol) N,N-bis(2-pyridylmethyl)amin a reakční směs byla refluxována 1 hodinu. Poté bylo do reakční směsi pomalu přikapáno za stálého míchání 0,5 ml (7,0 mmol) 35 % formaldehydu. V refluxování se pokračovalo dalších 24 hodin. Do reakční směsi bylo přikapáno 0,5 ml 35 % formaldehydu a stejná dávka byla přikapána po 8 hodinách. Po dalších 8 hodinách byl roztok přelit do 50 ml baňky a odpařen dosucha ve vakuové odparce. Do vzniklého oranžovohnědého oleje bylo přidáno 15 ml chloroformu a tmavě oranžový olej byl oddělen od žlutooranžové kapaliny. Ta byla odpařena a zbylý olej byl rozpuštěn v 50 ml

diethyletheru a dán do mrazícího boxu. Pevná fáze se nevyloučila ani po týdnu. Roztok byl odpařen do sucha a ze vzniklého oleje odebrán vzorek na měření MS spektra.

## 2. postup:

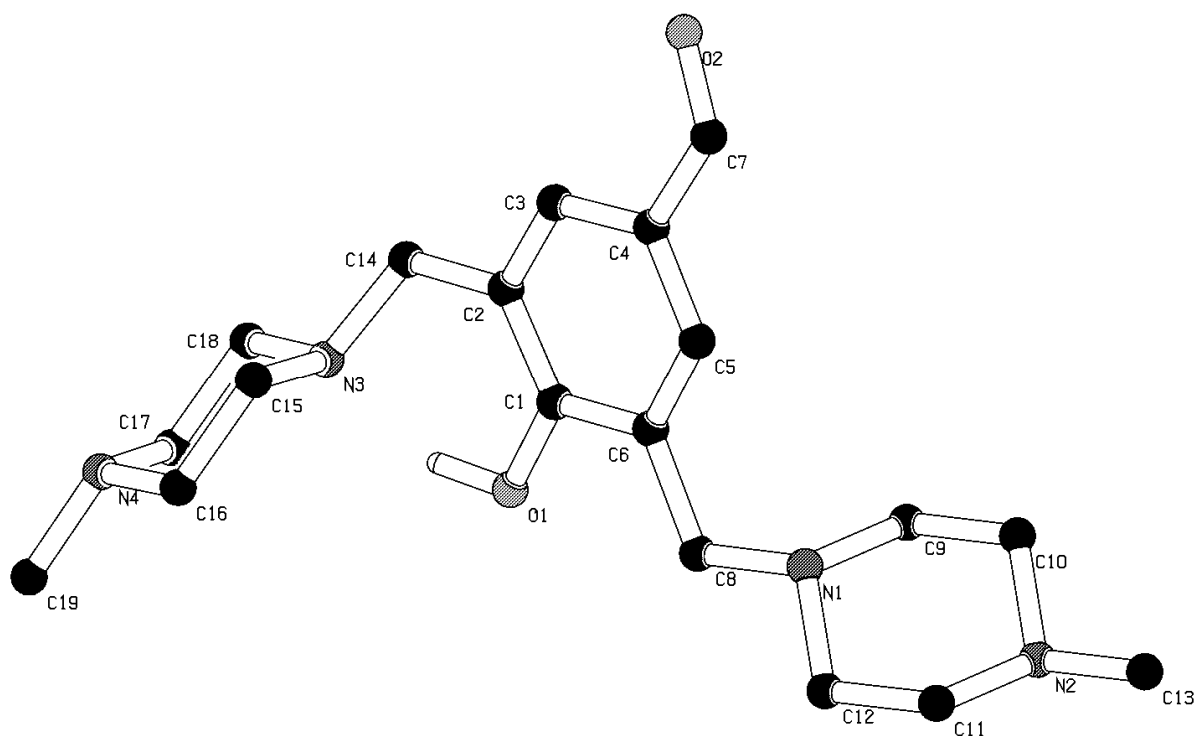
Do 50 ml baňky bylo naváženo 0,41 g (3,3 mmol) p-hydroxybenzaldehydu a 0,40 g (0,013 mol) paraformaldehydu a přidáno 6,3 ml ethanolu. Do této suspenze bylo přidáno 1,32 ml (6,6 mmol) N,N-bis(2-pyridylmethyl)aminu rozpuštěného v 9 ml vody. Reakční směs byla refluxována 3 dny. Poté do ní bylo přidáno 20 ml vody, vodný roztok byl oddělen od hnědého oleje a odpařen na poloviční objem. Obě fáze byly protřepány po přidavku 50 ml chloroformu a 20 ml vody a organická fáze byla oddělena. Vodná fáze byla dále třikrát protřepána 15 ml chloroformu a smíšená organická fáze byla sušena 1 hodinu síranem sodným (13 lžic). Síran sodný byl odstraněn na fritě a roztok byl odpařen ve vakuové odparce. Ke vzniklému hnědému oleji bylo přilito 70 ml acetonu a roztok byl ponechán v mrazícím boxu ke krystalizaci. Pevná fáze se nevyloučila ani po týdnu. Roztok byl odpařen do sucha a ze vzniklého oleje odebrán vzorek na měření MS spektra.

## Charakterizace:

ESI MS: molekulový ion: pozitivní mod:  $m/z$  545,1 ( $L3 + H$ )<sup>+</sup>,  $m/z$  567,1 ( $L3 + Na$ )<sup>+</sup>, negativní mod:  $m/z$  543,0 ( $L3 - H$ )<sup>-</sup>; fragmentace: pozitivní mod:  $m/z$  345,8 ( $L3 - N(CH_2C_5H_4N)_2 + H$ )<sup>+</sup>

### 3.4 Stanovení struktury ligandu L1

Monokrystal látky L1 vhodný pro stanovení struktury metodou RTG difrakce byl získán rekrystalizací z diethyletheru v mrazícím boxu. Žlutý jehličkovitý krystal byl měřen při teplotě 150 K obvyklým způsobem. Experimentální data pro RTG-měření jsou shrnuta v tabulce v příloze 7.2. V tabulce v příloze 7.3 jsou uvedeny některé vazebné vzdálenosti a úhly. Na obrázku 3.4.1 je znázorněna struktura molekuly L1.



Obr. 3.4.1 Krystalová struktura látky L1. (Vodíkové atomy a molekula vody je vynechána pro přehlednost.)

## **4. DISKUZE**

### **4.1 Syntézy**

Ligand L1, již známý z literatury, byl připraven Mannichovou reakcí, což je aldolizační reakce probíhající za přítomnosti sekundárního aminu, který se posléze stává součástí produktu.<sup>[21]</sup> Jedním z výchozích reaktantů byl p-hydroxybenzaldehyd, který obsahuje aldehydovou skupinu na aromatickém jádře. První postup byl pouze malou modifikací již dříve publikované syntézy.<sup>[20]</sup> Druhá varianta vycházela ze syntézy podobné látky, 2,6-bis{[bis(2-pyridylmethyl)amino]methyl}-4-terc-butylfenolu<sup>[22]</sup>, která obsahuje jinou aminovou složku i jiný para-substituovaný fenol. Dva různé, pouze mírně odlišné, postupy byly testovány, protože cílem nebylo pouze připravit látku L1, ale i ověřit obecnou použitelnost této syntézy. Ukázalo se, že první postup (viz. kapitola 3.3.2) je výhodnější z hlediska většího procentuálního výtěžku, reakce však nebyla optimalizována. Procentuální výtěžky látky L1 dosahovaly 50 % a pravděpodobně by mohlo být dosaženo ještě vyšších výtěžků optimalizací reakce.

Ligand L2 nebyl dosud v literatuře popsán. Pro jeho přípravu byly zvoleny dvě varianty Mannichovy reakce, které se lišily způsobem přidávání formaldehydu a stechiometrií (viz. kapitola 3.3.8). Použití pevného paraformaldehydu vedlo pravděpodobně ke vzniku hnědých až černých olejovitých látek, které významně komplikovaly další zpracování reakční směsi. Postupy byly obdobné jako v případě syntézy látky L1, lišily se pouze záměnou aminové složky (N-methylpiperazin byl nahrazen N,N-bis(2-pyridylmethyl)aminem). V obou případech reakce proběhla (viz. kapitola 3.3.8), avšak pokusy o izolaci krystalického (pevného) produktu vedly pouze k viskozní, olejovité fázi.

Zdá se tedy, že Mannichova reakce by mohla být použitelná pro přípravu obdobných látek. Reakčním podmínkám je potřeba věnovat velkou pozornost, protože p-hydroxybenzaldehyd obsahuje aldehydovou skupinu, která by se mohla podílet na konkurenčních reakcích. Povaha aminové složky stejně jako substituent v poloze 4 fenolového jádra významně ovlivňují způsob izolace a krystalizace čistého produktu.

Jedním z cílů této práce byla příprava aniontových receptorů založených na dvojjaderných komplexech kovů, které by bylo v budoucnosti možné navázat na vhodný nosič. Proto byl použit p-hydroxybenzaldehyd jako kostra látky L1. Logickým krokem proto bylo ověřit, zda je možno provádět reakce aldehydové skupiny v poloze 4. Testovací reakcí byl vznik Schiffovy báze s p-nitroanilinem. Reakce byla prováděna v methanolu i toluenu. Bylo zjištěno, že methanol není vhodným rozpouštědlem, protože podle výsledku MS spektra

neveznikl žádný produkt. Naopak výsledky  $^1\text{H}$  NMR a MS spektroskopie ukázaly, že žádaný derivát byl připraven reakcí v toluenu, avšak pokusy o izolaci krystalického (pevného) produktu vedly pouze k olejové fázi. Nebylo proto možno určit krystalovou strukturu a také podle  $^1\text{H}$  NMR spektra není produkt zcela čistý (viz. kapitola 3.3.3 a příloha 7.4).

Reakce s p-nitroanilinem byla provedena i s ligandem L2, který byl izolován pouze v podobě oleje po odpaření reakční směsi dosucha. Reakce byla prováděna v methanolu a podle výsledku MS spektra se očekávaný produkt připravit nepodařilo.

Reakcí ligandu L1 s monohydrátem octanu měďnatého byl získán krystalický komplex  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{OH})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$  (K1). Látka byla charakterizována MS a IR spektrem a práškovým difraktogramem. Vzorec komplexu byl odvozen na základě MS spektra, kde byl nalezen pík odpovídající kationtu. V IR spektru bylo možno identifikovat chloristanový anion. Porovnáme-li spektra volného ligandu a komplexu v oblasti kolem  $1100\text{ cm}^{-1}$ , najdeme ve spektru ligandu pouze silnější pás u  $1008\text{ cm}^{-1}$  a další silný pás  $1130\text{ cm}^{-1}$ . Ve spektru komplexu nacházíme velmi silný široký a složený pás s maximem u  $1094\text{ cm}^{-1}$  a dalším maximem u  $1045\text{ cm}^{-1}$ . Tento velmi silný široký pás by mohl být překryvem pásu  $\nu_3$  ( $\text{ClO}_4^-$ ) s pásy ligandu; očekávaná hodnota  $\nu_3$  ( $\text{ClO}_4^-$ ) je  $1120\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[23]</sup> Obdobné problémy jsou s přiřazením pásu octanového aniontu, kde lze očekávat především intenzivní pás kolem  $1550\text{ cm}^{-1}$  (antisymetrická valenční vibrace OCO).<sup>[24]</sup> Ve spektru komplexu i ligandu nacházíme středně silný pás v oblasti  $1680\text{ cm}^{-1}$ . Středně silný pás  $1594\text{ cm}^{-1}$ , který pozorujeme ve spektru ligandu, je překryt silným širokým pásem s maximem  $1600\text{ cm}^{-1}$  (+  $1575\text{ cm}^{-1}$  sh,  $1558\text{ cm}^{-1}$  sh). Látka K1 může být totožná s komplexem  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{OAc})_2]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  připraveným obdobným způsobem Narayananem. To nebylo možné posoudit, protože nebyla stanovena její krystalová struktura.<sup>[20]</sup>

Stejný reakční postup byl použit pro přípravu komplexu  $[\text{Zn}_2\text{LI}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$  (K2), avšak látku se nepodařilo získat v pevném stavu. Selhal i pokus o krystalizaci vzniklého oleje z acetonitrilu. V MS spektru reakční směsi v methanolu byly nalezeny částice  $[\text{Zn}_2\text{LI}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  a  $[\text{Zn}_2\text{LI}(\text{OAc})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  (viz. kapitola 3.3.5).

Vliv aniontu na vznik komplexu měl být testován reakcemi ligandu L1 s hexahydrátem chloristanu měďnatého a hexahydrátem chloristanu zinečnatého. Ani v jednom z obou případů se nepodařilo izolovat pevnou látku; příprava skončila pouze u kapalné, olejovité látky, proto byla naměřena MS spektra reakčních směsí v pozitivním modu. V případě reakční směsi s chloristanem zinečnatým nebyla nalezena žádná komplexní částice obsahující zinek. V reakční směsi chloristanu měďnatého s L1 byly nalezeny signály

odpovídající částicím o  $m/z$  613,0, 614,0 a 615,0, tedy prokazatelně částice dvojjaderného měďnatého komplexu (K3). Tyto hmotnosti se nepodařilo přiřadit konkrétní částici.

#### **4.2 Stanovení krystalové struktury ligandu L1**

Struktura látky L1 je tvořena izolovanými molekulami ligandu a molekulami rozpouštědla (voda). Kyslík molekuly  $H_2O$  je ve speciální poloze a tato molekula vytváří pouze slabou vodíkovou vazbu (vzdálenost O99 ... N4 2,96 Å; úhel na atomu H 167 °) s dusíkovým atomem N4 piperazinového kruhu. Orientace pendantních ramen není symetrická, jak je zřejmé z obrázku (viz. kapitola 3.4). Vytočení pendantních ramen lze nejlépe popsat porovnáním hodnot torzních úhlů na vazbách C8 – C6 a C14 – C2 (viz obrázek). Torzní úhel N1 – C8 – C6 – C5 je 7,3 ° což odpovídá orientaci *syn* dusíkového atomu vůči atomu C5 benzenového jádra, zatímco torzní úhel N3 – C14 – C2 – C3 je 148,7 °, tedy orientaci mezi polohy dusíkového atomu *gauche* a *anti* vůči atomu C3 benzenového jádra. Rozdílná orientace pendantních ramen je způsobena poměrně silnou vodíkovou vazbou mezi fenolickou OH skupinou a jedním z dusíkových atomů piperazinového kruhu (vzdálenost O1 ... N3 2,605 Å; úhel na atomu vodíku 150 °).

Hodnoty vzdáleností a úhlů pro vazby uhlík – uhlík, uhlík – dusík a uhlík – kyslík odpovídají hodnotám očekávaným pro tento typ sloučenin a jsou shrnuty v tabulce v příloze 7.3.

V. Narayanan a spolupracovníci ve své práci<sup>[20]</sup> publikovali strukturu podobné látky trihydrátu trichloristanu 2,6-bis[(N-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenolu,  $(CH_3N(CH_2)_4NCH_2)_2C_6H_2(OH)(CHO) \cdot 3HClO_4 \cdot 3H_2O$  (koden v CCDC: PERFIC). Autoři rekrystalovali sloučeninu L1 z „1 % kyseliny chloristé v methanolu“ a získali tak chloristan třikrát protonizované formy báze L1. Porovnáme-li vazebné délky a úhly ve volném ligandu L1 a v jeho triprotonizované formě, nenajdeme podstatných rozdílů, zejména proto, že upřesnění struktury PERFIC skončilo pouze na hodnotě  $R_1 = 0,119$ .<sup>[20]</sup> Pro strukturu volného ligandu L1 byla hodnota  $R_1 = 0,0414$  (viz. příloha 7.2).

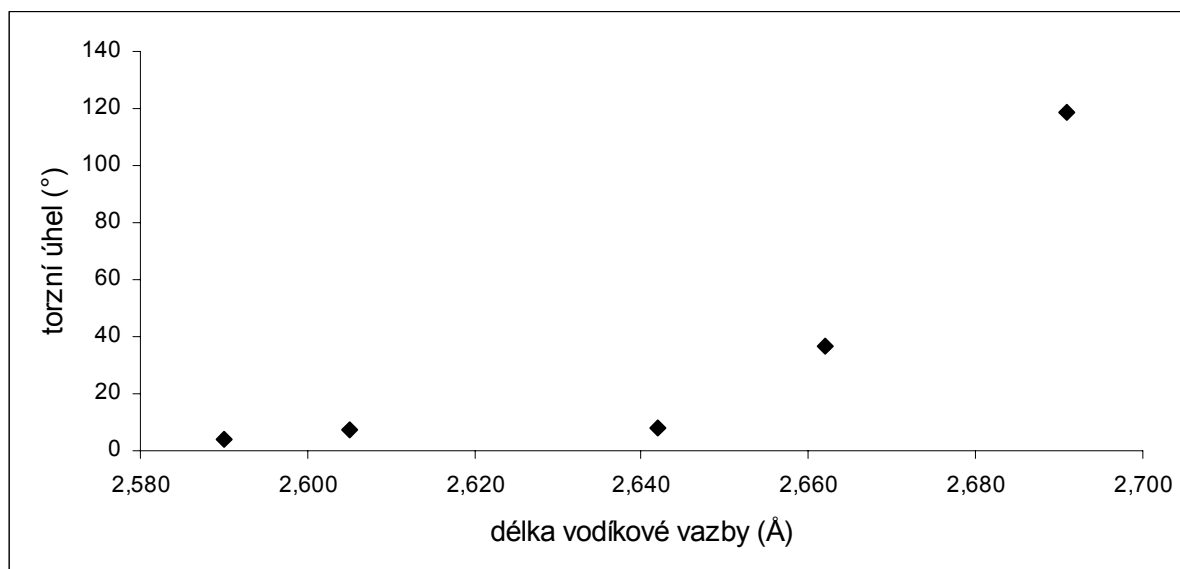
Vodíková vazba mezi fenolickou OH skupinou a dusíkovým atomem piperazinového kruhu (vzdálenost O15...N1 2,691 Å) byla nalezena i ve struktuře PERFIC, kde je pravděpodobnou příčinou protonizace ligandu L1 pouze do třetího stupně. Přesto je orientace piperazinových pendantních ramen odlišná od struktury volného ligandu L1. Hodnoty torzních úhlů N1 – C8 – C6 – C5 (–132,9 °) a N3 – C14 – C2 – C3 (119,0 °) ukazují, že obě ramena jsou orientována tak, že polohy dusíkových atomů vůči atomům C3 a C5 jsou *gauche*.

V CCDC byly nalezeny další tři struktury volných ligandů s pendentními rameny odpovídajícími obrázku 1.1.14a lišících se od L1 pouze substituentem v poloze 4 benzenového kruhu. Hodnoty torzních úhlů ovlivňujících orientaci pendentních ramen ve struktuře jsou spolu s délkou vodíkové vazby shrnuty v tabulce 1. Na obrázku 4.2.1 je vynesena závislost hodnot jednoho z torzních úhlů na délce H vazby mezi fenolickou OH skupinou a dusíkovým atomem odpovídajícího piperazinového kruhu.

koden	poloha 4	délka H vazby (Å)	torzní úhel 1 (°)	torzní úhel 2 (°)
VERSAN	- NO <sub>2</sub>	2,590	3,9 (syn)	147,4 (gauche/anti)
"L1"	- CHO	2,605	7,27 (syn)	148,7 (gauche/anti)
RESNIM	- CN	2,642	8,1 (syn)	145,9 (gauche/anti)
WIKKIK	- t-Bu	2,662	36,9 (gauche)	142,7 (gauche/anti)
PERFIC*	- CHO	2,691	119,0 (gauche)	132,9 (gauche)

\* triprotonizovaná forma ligandu L1

Tabulka 1 Hodnoty vodíkových vazeb a torzních úhlů pro volný ligand odpovídající obrázku 1.1.14a.



Obr. 4.2.1 Závislost torzního úhlu na délce vodíkové vazby.

Z obrázku 4.2.1 vyplývá, že délka vodíkové vazby výrazně ovlivňuje orientaci příslušného pendentního ramene. Délka vodíkové vazby v závislosti na substituentu v poloze 4 také odpovídá bazicitě fenolové skupiny. Nejkratší vodíková vazba odpovídá nitro derivátu, který by měl být vzhledem k mezomernímu i indukčnímu efektu nejkyselější. Vzájemná orientace



pendatních ramen je tak ovlivňována substituentem v poloze 4 aromatického „spaceru“ prostřednictvím výše diskutované vodíkové vazby.

Konformace obou piperazinových kruhů je ve všech případech „židlíčková“ a není ovlivněna protonizací dusíkových atomů.

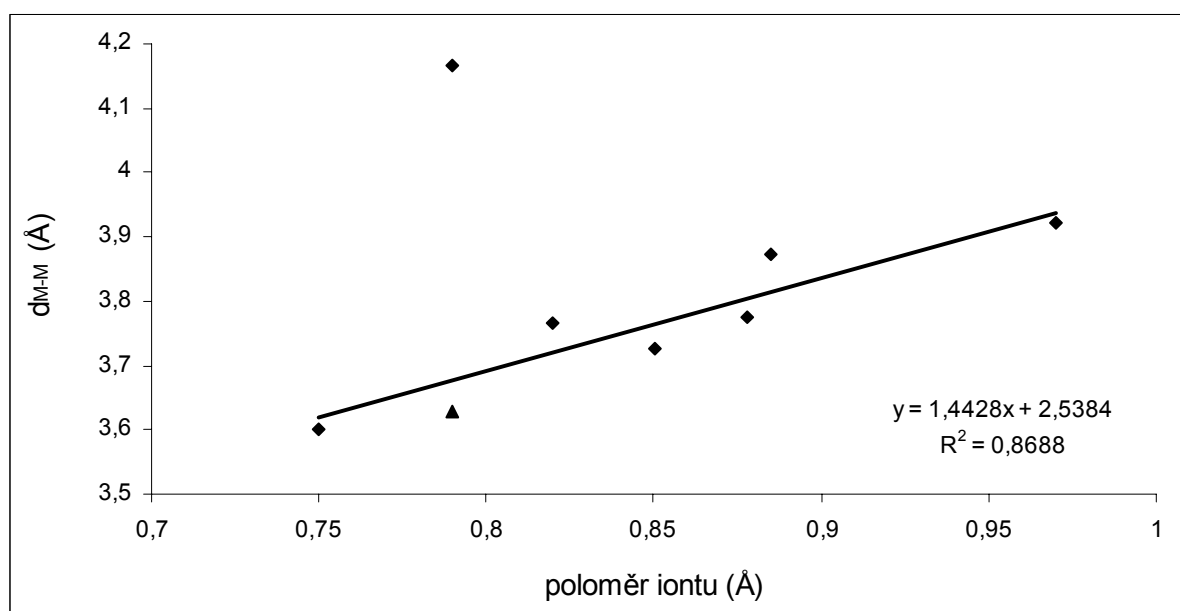
#### **4.3 Stereochemie některých bimetalických aniontových receptorů**

V Cambridgeské databázi bylo nalezeno celkem 90 struktur odpovídajících obrázku 1.1.13 (str. 14), 14 struktur odpovídajících obrázku 1.1.14a (str. 15), 4 struktury odpovídající obrázku 1.1.14b (str. 15) a 3 struktury odpovídající obrázku 1.1.14c (str. 15). Celkem bylo nalezeno 6 struktur volných ligandů, 25 struktur komplexů ligand-kov a 74 struktur konjugátů komplex-anion, 6 složitějších polymerních struktur nebylo zahrnuto do dále uvedeného přehledu. Jako anion chycený mezi dva atomy kovů byl nejčastěji nalezen karboxylát (acetát, propionát, benzoát atd. – celkem přes 20 případů), organický fosfát (asi 10 případů) nebo OH skupina (asi 10 případů). Dále se v jednotlivých případech vyskytl peroxidový anion, anorganický difosforečnan, chloristan, molybdenan a anionty kyseliny fosfinové a fosforové. Centrálními atomy byly prvky první řady přechodných kovů, nejčastěji měď, zinek, mangan, železo, méně často kobalt, nikl nebo jiný kov. Dále bylo nalezeno celkem 14 struktur odpovídajících obrázku 1.1.14a. Celkem bylo nalezeno 8 struktur konjugátů komplex-anion, 2 struktury komplexů ligand-kov a 4 struktury volných ligandů. Jedna struktura volného ligandu (L1) je součástí této práce (viz. kapitola 3.4). Sloučeniny odpovídající obrázku 1.1.14b byly nalezeny 4. Sloučenin odpovídajících ligandu (obr. 1.1.14c) byly v Cambridgeské databázi nalezeny pouze 3 a ještě obsahovaly jiné vazebné motivy, proto nebudou zahrnuty do tohoto přehledu.

V tabulce 2 jsou shrnuta data pro dvojjaderné komplexy s ligandem (obr. 1.1.13, 1.1.14a) bez navázaného aniontu. Jako stereochemicky signifikantní veličina pro možnou vazbu aniontu byla sledována vzdálenost kov-kov ( $d_{M-M}$ ) ve strukturách těchto komplexů. Závislost  $d_{M-M}$  na iontovém poloměru kovu je uvedena v obrázku 1.3.1.

	kov(mocenství)	poloměr iontu	$d_{M-M}$ (Å)	úhel (°)	počet průměrovaných hodnot
1	2 Co(iii)	0,750	3,601	131,10	2
	Fe(ii), Fe(iii)	0,850	3,725	124,58	1
	2 Zn(ii)	0,820	3,767	135,65	3
	Mn(ii), Mn(iii)	0,878	3,776	122,89	1
	2 Co(ii)	0,885	3,873	131,29	1
	2 Mn(ii)	0,970	3,923	129,34	1
	2 Cu(ii)	0,790	4,167	141,11	5
2	2 Cu(ii)	0,790	3,629	131,19	2

Tabulka 2 Závislost vzdálenosti  $d_{M-M}$  na poloměru iontů kovů<sup>[25]</sup> (oblast 1 shrnuje data pro ligand s pendantními rameny odpovídajícím obrázku 1.1.13; oblast 2 obsahuje data pro ligand odpovídající obrázku 1.1.14a).



Obr. 1.3.1 Závislost vzdálenosti  $d_{M-M}$  na poloměru iontů kovů (kosočtverce znázorňují data z tabulky 1 oblast 1; trojúhelník znázorňuje data z tabulky 1 oblast 2).

Z výše uvedené závislosti vyplývá, že vzdálenost  $d_{M-M}$ , v komplexech bez aniontu, roste se stoupajícím iontovým poloměrem kovu lineárně (obr. 1.3.1). Výjimku tvoří pouze hodnoty nalezené pro pět dvojjaderných měďnatých komplexů. Ionty Cu(ii) jsou od sebe dále než odpovídá přímce v obrázku 1.3.1. Hodnota úhlu kov-fenolický kyslík-kov je v těchto strukturách větší než v případě ostatních komplexů (kde se pohybuje kolem 130° a nezávisí na typu kovu). Vysvětlení tohoto jevu pravděpodobně vyplývá z větší variability koordinačních polyedrů dvojmocné mědi. V úvahu připadá možná i vliv Jahnova-Tallerova efektu, přestože ve strukturách je uváděné koordinační číslo pět. Zajímavé je, že průměrná

hodnota  $d_{M-M}$  pro 2 struktury měďnatých komplexů odvozených od ligandu s pendatními rameny piperazinu vyhovuje dobře přímce v obrázku 1.3.1. Stericky rigidnější piperazinové pendantní rameno pravděpodobně vynucuje méně volné koordinační uspořádání na kovu; avšak experimentálních údajů je příliš málo pro spolehlivé závěry.

Tabulka 3 shrnuje data pro komplexy ligandů (obr. 1.1.13 a 1.1.14**a,b**) a iontů kovů s navázanými anionty.

	<b>název struktury v databázi</b>	<b>ionty kovů</b>	<b><math>d_{M-M}</math> (Å)</b>	<b>úhel (°)</b>	<b>anion(y) spojující dva atomy kovů</b>
1	OBEGAD	2 Cu(ii)	2,966	95,66	hydroxidový anion
	MEZRIS	2 Cu(ii)	2,969	89,69	hydroxidový anion
	MEZREO	2 Cu(ii)	2,980	95,18	hydroxidový anion
	FORWUE	2 Cu(ii)	2,989	92,5	methanolátový anion
	LIHXEF	2 Cu(ii)	2,993	90,9	hydroxidový anion
	QODBEQ	2 Cu(ii)	3,002	93,45	methanolátový anion
	MIPYEQ	2 Zn(ii)	3,016	96,04	hydroxidový anion
	CAYFUE	2 Zn(ii)	3,042	96,96	hydroxidový anion
	JEBTIU	2 Zn(ii)	3,052	96,94	hydroxidový anion
	TEHDIU	2 Cu(ii)	3,059	104,04	hydroxidový anion
	GATFUC	2 Fe(ii)	3,348	108,93	2x propionátový anion
	UGAQIC	2 Zn(ii)	3,349	111,06	2x acetátový anion
	GATFOW	Fe(ii), Fe(iii)	3,365	113,07	2x propionátový anion
	ZEDBIT	Fe(ii), Fe(iii)	3,365	112,25	2x heptanoátový anion
	UHOKAD	Fe(ii), Fe(iii)	3,370	115,15	2x 4-fenylbenzoátový anion
	LEQZAI	Fe(ii), Fe(iii)	3,380	113,62	2x acetátový anion
	NIDNEU	2 Co(ii)	3,388	113,72	2x benzoátový anion
	GOPTUA	Fe(ii), Fe(iii)	3,392	115,15	2x 4-fenylbutanoátový anion
	GOPTOU	Fe(ii), Fe(iii)	3,395	116,55	2x 4-methoxybenzoátový anion
	UGAQOI	2 Ni(ii)	3,400	114,42	2x acetátový anion
	KAGGEF	2 Mn(ii)	3,412	107,91	2x acetátový anion
	FOSCAR	Mn(ii), Mn(iii)	3,447	114,37	2x acetátový anion
	ILELEQ	2 Mn(ii)	3,450	106,44	2x acetátový anion
	FURGEE	Mn(ii), Mn(iii)	3,482	116,62	2x benzoátový anion
	KITLAB	2 Fe(ii)	3,484	120,18	2x benzoátový anion
	IBAKOM	Mn(ii), Mn(iii)	3,508	115,95	2x acetátový anion
	RELGAQ	2 Co(ii)	3,529	127,98	fosfonátový anion
	DECMON	2 Cu(ii)	3,548	119,5	2x acetátový anion
	GOBVAV	2 Co(ii)	3,591	132,16	2x org. fosfátový anion
	QOSSUM	Fe(ii), Fe(iii)	3,640	121,43	2x org. fosfátový anion
	GOBTOH	2 Co(ii)	3,665	126,08	2x org. fosfátový anion
	CODTEV	2 Co(ii)	3,667	126,05	2x org. fosfátový anion

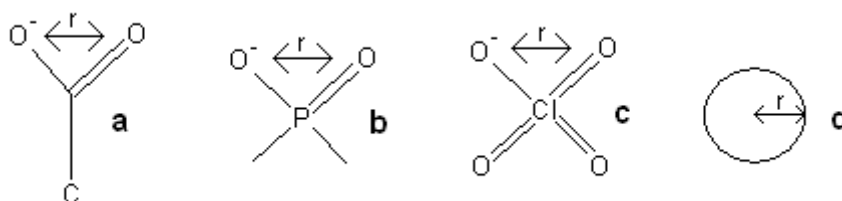
	DAVFEM	2 Mn(ii)	3,677	119,91	2x org. fosfátový anion
	JUXYEG	2 Fe(ii)	3,683	122,7	2x org. fosfátový anion
	GOBTUN	Co(ii), Co(iii)	3,689	129,45	2x org. fosfátový anion
	IBAKUS	2 Mn(ii)	3,804	128,92	chloristanový anion
	JERBEO	2 Mn(ii)	3,862	129,83	chloristanový anion
2	COSKAW	2 Cu(ii)	2,866	91,51	hydroxidový anion
	NOWYUT	2 Cu(ii)	2,902	92,77	hydroxidový anion
	JEKBIL	2 Cu(ii)	2,942	93,82	methanolátový anion
	JEKBOR	2 Cu(ii)	3,002	97,23	methanolátový anion
	SAFHUC	2 Cu(ii)	3,263	113,68	2x acetátový anion
	QUBFAU	2 Cu(ii)	3,266	114,63	2x acetátový anion
	BIVZEL	2 Cu(ii)	3,268	111,12	2x acetátový anion
	JEJZOO	2 Cu(ii)	3,292	113,64	2x acetátový anion
3	GACCOC	Mn(ii), Mn(iii)	3,426	112,26	2x acetátový anion

*Tabulka 3 Závislost vzdálenosti  $d_{M-M}$  na druhu navázaného aniontu (oblast 1 shrnuje data pro ligand s pendantními rameny odpovídajícím obrázku 1.1.13; oblast 2 obsahuje data pro ligand odpovídající obrázku 1.1.14a; oblast 3 odpovídá ligandu 1.1.14b).*

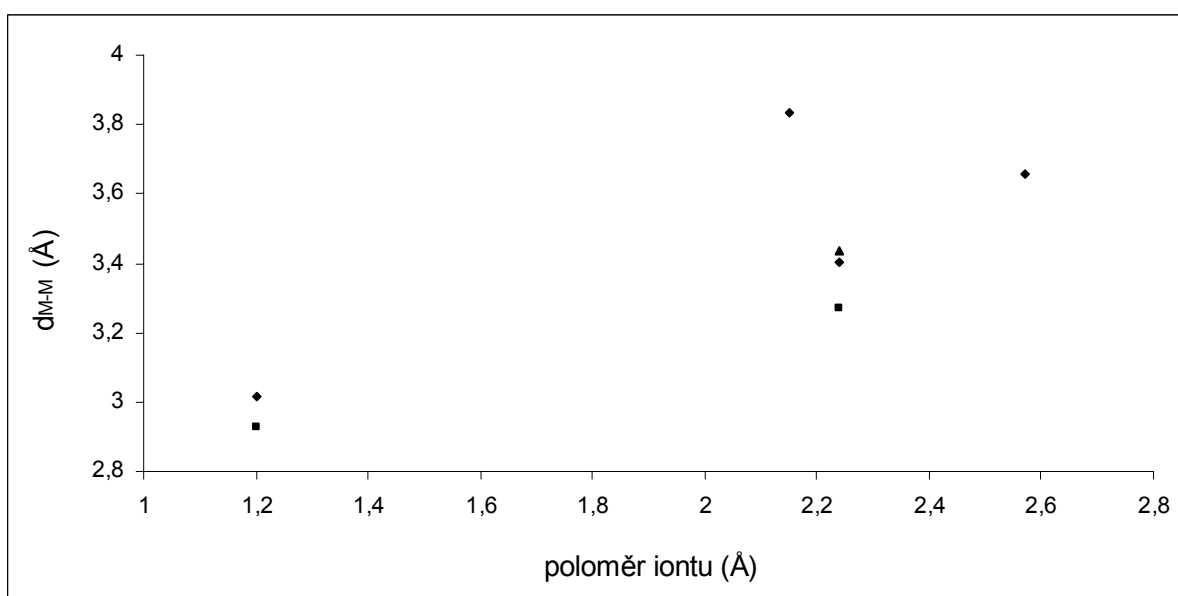
Údaje jsou seřazeny podle rostoucích hodnot veličiny  $d_{M-M}$ . Z tabulky vyplývá, že o vzdálenosti kov-kov již nerozhoduje poloměr kovu, ale rozměry aniontu vázaného receptorem. Dokonce se zdá, že hodnota  $d_{M-M}$  není podstatně ovlivněna ani povahou pendantního ramene ligandu. Hodnota této veličiny stoupá v řadě hydroxidový, methanolátový anion < karboxylátový anion < fosfátový, fosfonátový/fosfinátový, difosfátový anion < chloristanový anion; závisí tedy na geometrii navázaného aniontu.

	<b>anion</b>	<b>r (Å)</b>	<b><math>d_{M-M}</math> (Å)</b>	<b>úhel (°)</b>	<b>počet průměrovaných hodnot</b>
1	hydroxidový, methanolátový	1,2	3,016	95,14	8 + 2
	karboxylátový	2,24	3,422	113,82	17
	fosfátový/fosfonátový	2,57	3,657	125,72	7 + 1
	chloristanový	2,15	3,833	129,38	2
2	hydroxidový, methanolátový	1,2	2,928	93,83	2 + 2
	karboxylátový	2,24	3,272	113,27	4
3	karboxylátový	2,24	3,426	112,26	1

*Tabulka 4 Závislost vzdálenosti  $d_{M-M}$  na veličině r (znázorněné na obr. 1.3.2); (oblast 1 shrnuje data pro ligand s pendantními rameny odpovídajícím obrázku 1.1.13; oblast 2 obsahuje data pro ligand odpovídající obrázku 1.1.14a; oblast 3 odpovídá ligandu 1.1.14b).*



Obr. 1.3.2 Znázornění vzdálenosti  $r$  použité v Tabulce 3 a obr. 1.3.3 pro jednotlivé anionty; (**a** – karboxylátový anion, **b** – fosfátový/fosfonátový/fosfinátový anion, **c** – chloristanový anion, **d** – atom kyslíku v hydroxidovém/methanolátovém aniontu).



Obr. 1.3.3 Závislost vzdálenosti  $d_{M-M}$  na veličině  $r$  (znázorněné na obr. 1.3.2); (kosočtverce znázorňují data z tabulky 3 oblast 1; čtverce znázorňují data z tabulky 3 oblast 2; trojúhelník znázorňuje data z tabulky 3 oblast 3).

V tabulce 4 jsou uvedeny průměrné hodnoty  $d_{M-M}$  pro jednotlivé anionty bez ohledu na kov obsažený v recepturu. V obrázku 1.3.3 je znázorněna závislost hodnoty  $d_{M-M}$  na geometrii aniontu. Vliv iontového poloměru kovu se ukazuje jako nepodstatný. Vliv ligandu se zdá být také nepříliš významný, avšak k tomuto tvrzení není k dispozici dostatečný objem dat. Výběr kovu pro „konstrukci“ recepturu, by se proto neměl řídit poloměrem, ale obecně schopností vytvářet stabilní a pevné komplexy s ligandem. Rozměrům příslušného aniontu se může připravený komplex přizpůsobit především díky flexibilnímu připojení pendentních ramen v polohách 2,6 na fenolové kostře.

## **5. ZÁVĚR**

Byl připraven ligand 2,6-bis[(N-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenolu (L1) jako modelová výchozí látka pro přípravu aniontových receptorů založených na dvojjaderných komplexech kovů. Byla určena krystalová struktura této látky a porovnána se strukturami obdobných látek z krystalografické databáze. Toto srovnání prokázalo vliv intramolekulární vodíkové vazby na vytočení pendantních ramen ve struktuře. Pevnost vodíkové vazby souvisí z povahou substituentu v poloze 4 (vzhledem k fenolické OH skupině).

Látka L1 vzniká Mannichovou reakcí z para-substituovaného fenolu, formaldehydu a sekundárního aminu. Pokud by byla tato reakce obecná představovala by synteticky schůdnou cestu ke skupině potenciálně zajímavých látek. Proto byla testována reakce p-hydroxybenzaldehydu, formaldehydu a N,N-bis(2-pyridylmethyl)aminu. Získaný produkt, v literatuře dosud nepopsaný 2,6-bis[N,N-bis(2-pyridylmethyl)amin]-4-formyl fenol (L2), se však podařilo získat pouze ve formě olejovité látky.

Jako „kostra budoucího ligandu“ byl zvolen p-hydroxybenzaldehyd, který přináší do výsledné molekuly aldehydovou skupinu. Další syntetické využití této skupiny bylo testováno přípravou Schiffovy báze (L3) reakcí s p-nitroanilinem. Sloučenina L3 byla získána v podobě olejovité látky, kterou se nepodařilo vykrystalovat a proto byla charakterizována pouze  $^1\text{H}$  NMR a MS spektrem.

Byly provedeny reakce ligandu L1 s octany a chloristany mědi a zinku a připraven komplex  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{OH})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$  (K1) v krystalickém stavu.

V závěrečné části diskuze (kapitola 4.3) jsme se zabývali stereochemickou stránkou vazby aniontu na receptor založený na dvojjaderných komplexech. K těmto úvahám byla použita data z Cambridgeské strukturní databáze.

## **6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

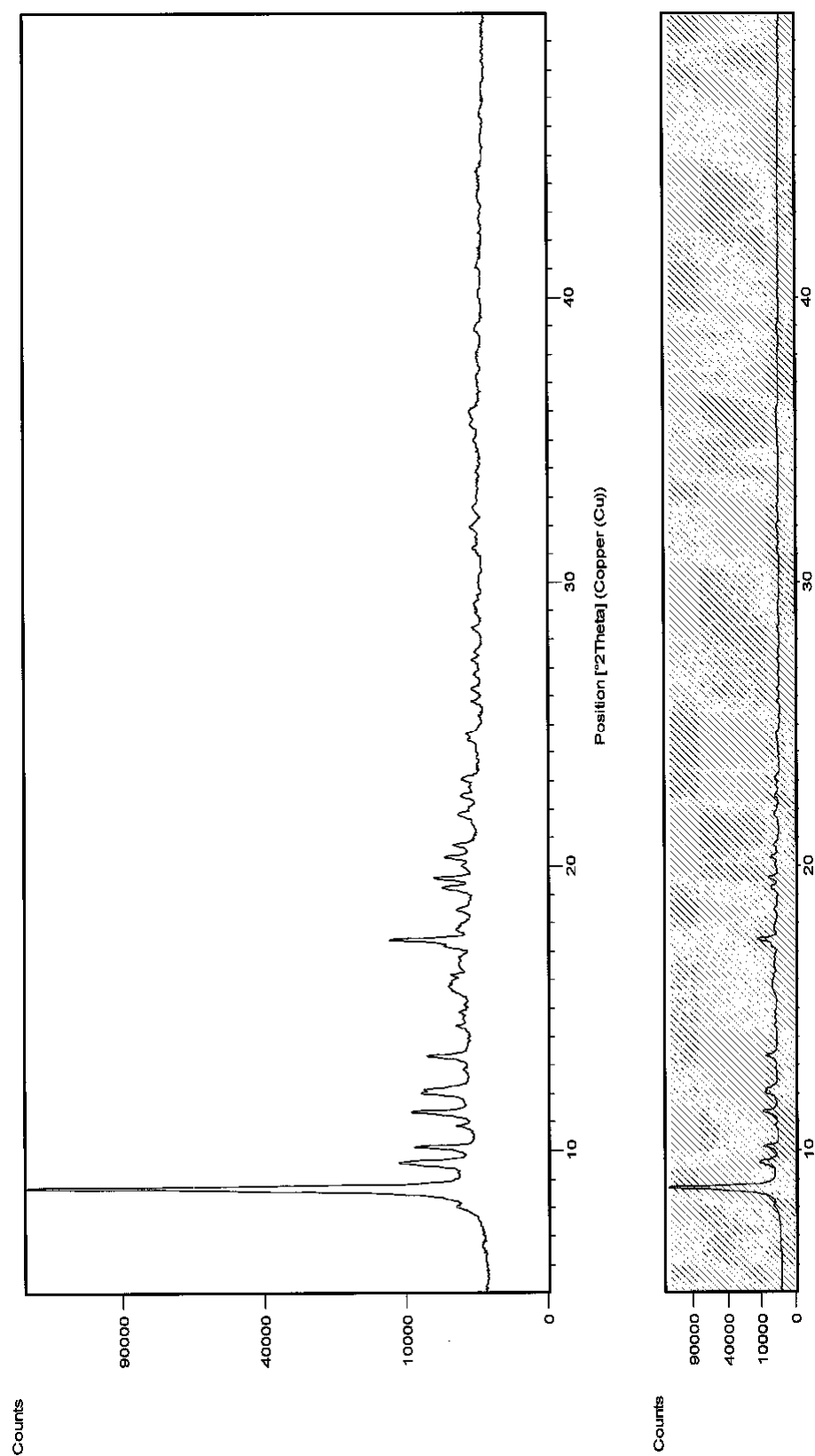
- [1] Beer P. D., Gale P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 486.
- [2] Pedersen C. J., *Science*, **1988**, 241, 536.
- [3] Katayev E. A., Ustynyuk Y. A., Sessler J. L., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 3004.
- [4] Xiao K. P., Bühlmann P., Nishizawa S., Amemiya S., Umezawa Y., *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 1038.
- [5] Beer P. D., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 71.
- [6] Dusemund C., Sandanayake K. R. A. S., Shinkai S., *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, **1995**, 333.
- [7] Black C. B., Andrioletti B., Try A. C., Ruiperez C., Sessler J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 10438.
- [8] Metzger A., Lynch V. M., Anslyn E. V., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 862.
- [9] Szemes F., Hesek D., Chen Z., Dent S. W., Drew M. G. B., Goulden A. J., Graydon A. R., Grieve A., Mortimer R. J., Wear T., Weightman J. S., Beer P. D., *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5868.
- [10] O'Neil E. J., Smith B. D., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 3068.
- [11] Schmuck C., Geiger L., *Curr. Org. Chem.*, **2003**, 7, 1485; citováno podle [10].
- [12] Kelley T. R., Kim M. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 7072.
- [13] Gale P. A., Sessler J. L., Král V., Lynch V., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 5140.
- [14] Schmidtchen F. P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1977**, 16, 720.
- [15] Schmidtchen F. P., *Chem. Ber.*, **1980**, 113, 864; citováno podle [1].
- [16] Graf E., Lehn J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 6403.
- [17] Inoue Y., Hakushi T., Liu Y., Tong L.-H., Shen B.-J., Jin D.-S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 475.
- [18] Ojida A., Mito-oka Y., Inoue, Hamachi I., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6256; citováno podle [10].
- [19] Kabzinska B., *Ann. Pharm. Fr.*, **1964**, 22, 685; citováno podle [10].
- [20] Bharathi K. S., Rahiman A. K., Rajesh K., Sreedaran S., Aravindan P. G., Velmurugan D., Narayanan V., *Polyhedron*, **2006**, 25, 2859.
- [21] Červinka O., *Chemie organických sloučenin*, díl první, **1985**, 1058.
- [22] Ghiladi M., McKenzie C. J., Meier A., Powell A. K., Ulstru J., Wocadlo S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 4011.
- [23] Horák M., Papoušek D., *Infračervená spektra a struktura molekul*, **1976**, 775.

- [24] Horák M., Papoušek D., *Infračervená spektra a struktura molekul*, **1976**, 624.
- [25] Shannon R. D., *Acta Crystallogr.*, **1976**, A32, 751.

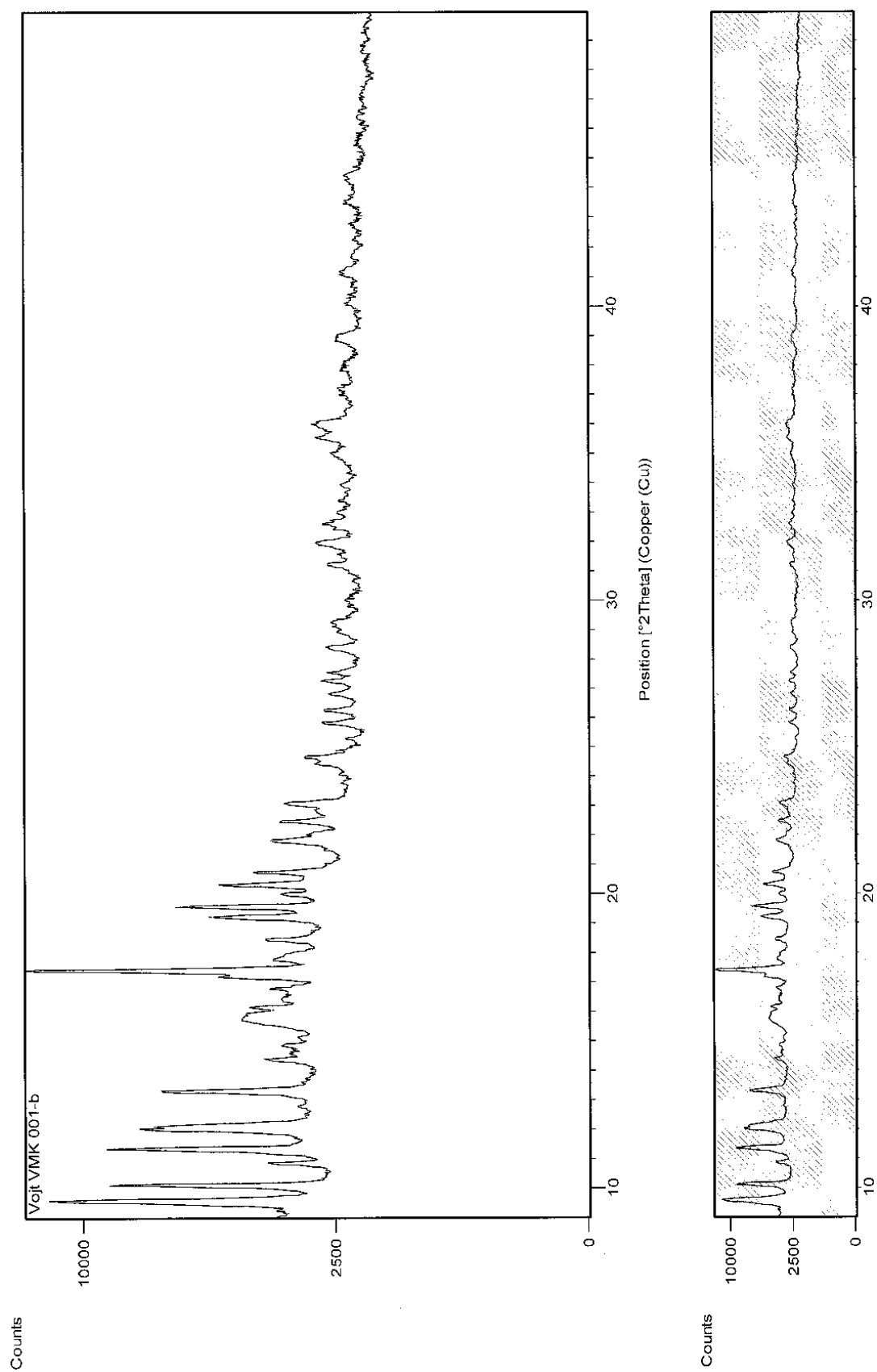


## 7. PŘÍLOHA

7.1a Práškový RTG difraktogram komplexu  $[\text{Cu}_2\text{L1}(\text{OH})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4) - 2\Theta\ 5^\circ - 50^\circ$ .



**7.1b** Práškový RTG difraktogram komplexu  $[\text{Cu}_2\text{L1}(\text{OH})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4) - 2\Theta\ 9^\circ - 50^\circ$ .



7.2 Experimentální data pro RTG-měření monokrystalu 2,6-bis[(N-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenolu (L1).

Vzorec	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O
M	364,48
T/K	150(1)
Rozměry krystalu (mm)	0,25; 0,28; 0,84
Tvar a barva	hranol, žlutá
Soustava	jednoklonná
Prostorová grupa	C2/c
a (Å)	35,0078(9)
b (Å)	8,9692(2)
c (Å)	13,3180(4)
α (°)	90
β (°)	111,366(1)
γ (°)	90
U (Å <sup>3</sup> )	38,94,4(2)
Z	8
D <sub>c</sub> (gcm <sup>-3</sup> )	1,127
μ (mm <sup>-1</sup> )	0,07
F (000)	1440
Θ rozmezí pro sběr dat (°)	1,00 - 27,48
Rozmezí indexů h, k, l	-45 - 45; -11 - 11; -17 - 17
Počet měřených reflexí	27100
R(σ)	0,0325
λ (Å)	0,71073
Počet pozorovaných reflexí [I > 2s (I)]	3297
Počet nezávislých reflexí	4472
R(int)	0,022
Koeficienty ve váhovém schématu <sup>a</sup>	0,0662; 0,3508
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1,087
Konečné hodnoty R, R' [I > 2s (I)] <sup>b</sup>	0,0414; 0,1194
Maximální změna/e.s.d.	0,000
Zbytková maxima elektronové hustoty (eÅ <sup>-3</sup> )	0,233; -0,246

**a**  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (A * P)^2 + B * P]$  kde  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  (SHELXL97)

**b**  $R = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_c|$   $R' = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$  (SHELXL97)

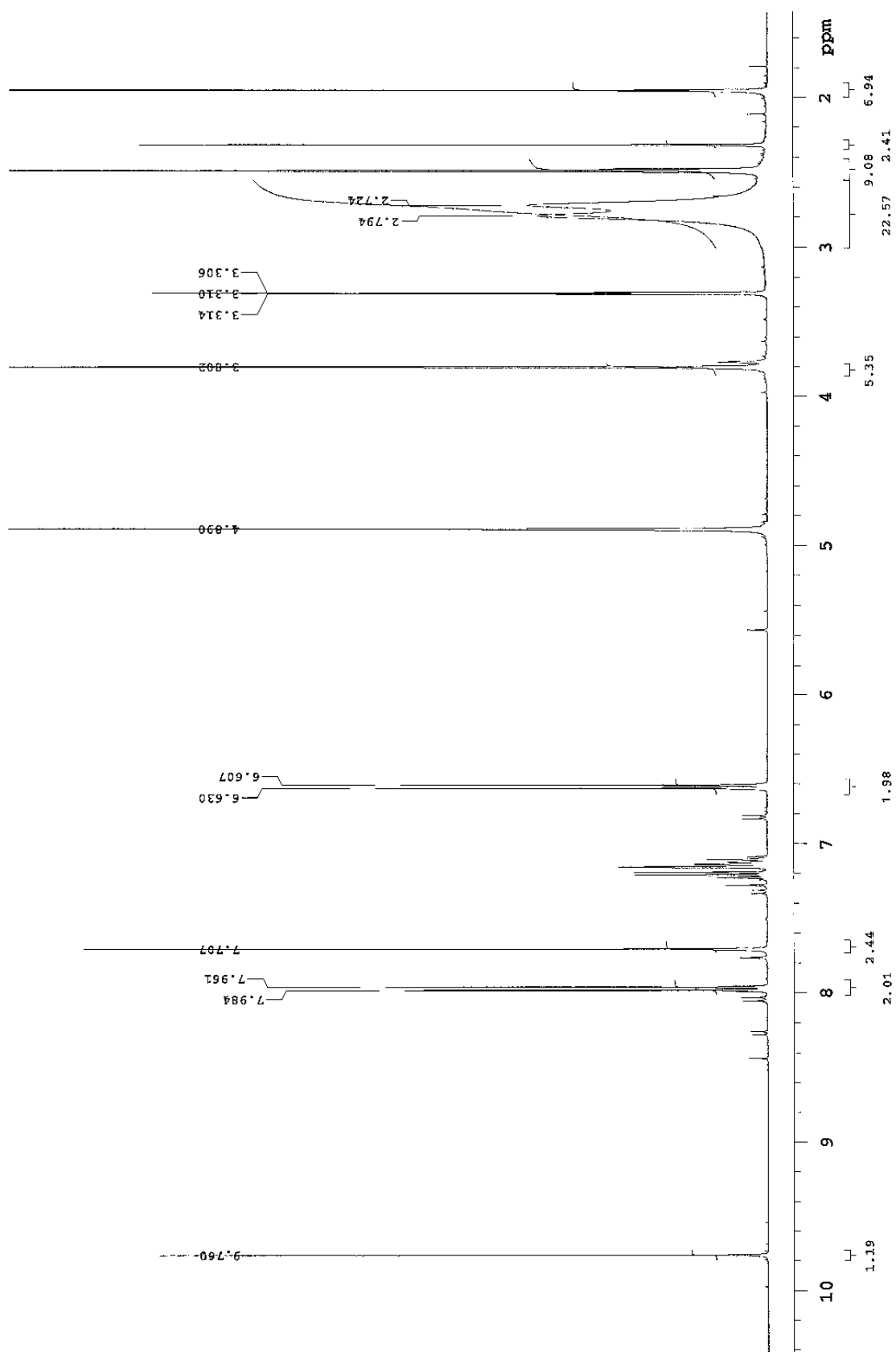
**7.3 Vazebné vzdálenosti, vybrané úhly a torzní úhly 2,6-bis[(N-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenolu (L1).**

vazba	délka (Å)	vazba	délka (Å)
C4 - C3	1,396	C4 - C5	1,397
C2 - C3	1,381	C6 - C5	1,382
C2 - C1	1,413	C6 - C1	1,406
C2 - C14	1,513	C6 - C8	1,512
N3 - C14	1,474	N1 - C8	1,458
N3 - C15	1,471	N1 - C9	1,468
N3 - C18	1,472	N1 - C12	1,467
C15 - C16	1,509	C9 - C10	1,507
C17 - C18	1,515	C11 - C12	1,511
N4 - C16	1,461	N2 - C10	1,462
N4 - C17	1,465	N2 - C11	1,451
N4 - C19	1,460	N2 - C13	1,459
C1 - O1	1,355	C4 - C7	1,461
C7 - O2	1,214		

atomy	úhel (°)	atomy	úhel (°)
C3 - C2 - C14	120,77	C5 - C6 - C8	123,21
C1 - C2 - C14	120,46	C1 - C6 - C8	118,55
C2 - C14 - N3	112,41	C6 - C8 - N1	113,16
C14 - N3 - C15	111,72	C8 - N1 - C9	110,71
C14 - N3 - C18	111,67	C8 - N1 - C12	110,55
C15 - N3 - C18	108,95	C9 - N1 - C12	108,74
C19 - N4 - C16	110,45	C13 - N2 - C10	110,36
C19 - N4 - C17	110,18	C13 - N2 - C11	110,90
C16 - N4 - C17	109,24	C10 - N2 - C11	109,04
C3 - C4 - C7	122,00	C2 - C1 - O1	121,10
C5 - C4 - C7	118,68	C6 - C1 - O1	117,69
C4 - C7 - O2	125,71		

atomy	torzní úhel (°)
C5 - C6 - C8 - N1	-7,27
C1 - C6 - C8 - N1	173,12
C6 - C8 - N1 - C9	-77,94
C6 - C8 - N1 - C12	161,49
C3 - C2 - C14 - N3	-148,74
C1 - C2 - C14 - N3	35,04
C2 - C14 - N3 - C15	71,80
C2 - C14 - N3 - C18	-165,90

7.4  $^1\text{H}$  NMR spektrum Schiffovy báze L3.



## **PODĚKOVÁNÍ**

Zde bych ráda poděkovala všem lidem, kteří mi pomáhali při vzniku této bakalářské práce. Můj dík patří především mému školiteli Doc. RNDr. Pavlu Vojtíškovi, CSc. za připomínky a čas, který věnoval této práci. Dále bych chtěla poděkovat RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za naměření rentgenové struktury a všem z laboratoře „19“ za ochotu a pomoc při mých experimentech. Velké poděkování dále patří mé rodině za velikou podporu.